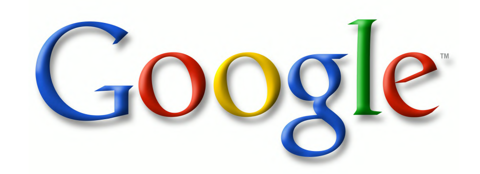


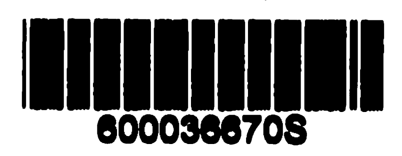




G.10. E. 6.
OXFORD MUSEUM.
LIBRARY AND READING-ROOM.
THIS Book belongs to the "Student's Library."
It may not be removed from the Reading Room without permission of the Librarian.
1984 e. 310/2




600036670S




ΑΕΙ Ο ΘΕΟΣ ΓΕΩΜΕΤΡΕΙ

COURS
DE PHYSIQUE
DE
L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

PAR M. J. JAMIN.

TROISIÈME ÉDITION
AUGMENTÉE ET ENTIÈREMENT REFONDUE

PAR

M. JAMIN,
Membre de l'Institut (Académie des Sciences).

M. BOUTY,
Professeur au Lycée Saint-Louis.

TOME DEUXIÈME.

THERMOMÉTRIE. — DILATATIONS.
CALORIMÉTRIE. — THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.
PROPAGATION DE LA CHALEUR.

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE,
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Augustins, 55.

1878

PREMIER FASCICULE.

THERMOMÉTRIE

ET

DILATATIONS.

COURS
DE PHYSIQUE
DE
L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

CHALEUR.



INTRODUCTION.

EFFETS GÉNÉRAUX PRODUITS PAR LA CHALEUR. — L'étude de la chaleur embrasse tous les phénomènes susceptibles d'éveiller en nous les sensations de *chaud* et de *froid*. Dans les circonstances où nos organes sont affectés par la chaleur, les corps inanimés sont eux-mêmes modifiés et changent de volume ou d'état physique. Sans nous préoccuper pour le moment de déterminer la cause des changements qu'ils éprouvent, et sans rien préjuger sur la nature de la chaleur, nous dirons qu'elle s'accumule dans les corps qui s'échauffent et qu'elle abandonne ceux qui se refroidissent.

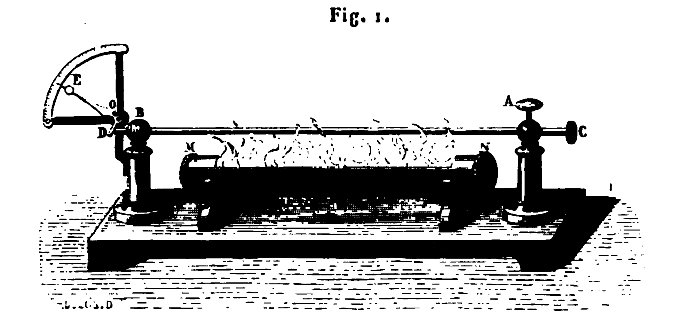
La chaleur est une *quantité* susceptible d'accroissement et de diminution, mesurable par conséquent. Mais nous ne pouvons songer à choisir l'unité de comparaison, et à faire, au moyen de cette unité, des évaluations numériques, avant de connaître les effets généraux de la chaleur, et les conditions nécessaires pour qu'elle puisse passer d'un corps dans un

autre. Ces échanges de chaleur entre divers corps contenus dans une même enceinte, ou entre les parties d'un seul et même corps, dépendent d'un élément particulier, qu'on appelle leur *température*, et que nous nous réservons de définir rigoureusement par la suite. Il nous suffit de savoir pour le moment que, quand un corps s'échauffe, sa température s'élève, et qu'elle s'abaisse quand il se refroidit.

Quand on élève la température des corps, par exemple en les plaçant sur un foyer, ils éprouvent, en général, une variation de volume, presque toujours une dilatation; et si l'on met un obstacle à leur expansion libre, ils deviennent capables d'exécuter un certain travail mécanique, sans emprunter au milieu ambiant autre chose que de la chaleur. Nous allons commencer par constater ces faits généraux à l'aide de quelques expériences élémentaires.

1° Sur une base solide en bois sont fixées deux colonnes métalliques verticales A et B (*fig.* 1); leurs parties supérieures

Fig. 1.



sont percées de deux trous cylindriques horizontaux dirigés l'un vers l'autre, et dans lesquels on introduit une tige métallique CD. Une vis de pression A, qui peut serrer la tige, fixe l'une de ses extrémités, pendant que l'autre bout D reste libre d'avancer ou de reculer dans la deuxième colonne B, qui ne fait que le soutenir. On amplifie le mouvement au moyen d'un levier coudé DOE, dont la branche verticale très-courte OD est chassée par l'extrémité D, et dont la branche horizontale très-longue OE parcourt un limbe divisé. Sur la base et sous la

tige se trouve, dans une auge en cuivre MN, une mèche imbibée d'alcool qu'on allume; alors la tige s'échauffe. Tant que la température croît, le levier indicateur s'élève; quand elle devient constante, il demeure fixe, et si elle diminue il s'abaisse. Enfin, quand la barre est revenue à la température primitive, le levier occupe la division où il était en équilibre au début de l'expérience. Nous concluons de là que l'allongement produit par l'élévation de température est passager, et disparaît avec la cause qui le provoque.

Tous les métaux que l'on place dans cet appareil éprouvent la même action, à des différences de grandeur près, et par conséquent leur dilatation dans les mêmes circonstances est, pour chacun d'eux, une propriété spécifique.

Si, tandis que l'on échauffe une des barres, on veut s'opposer à sa dilatation, il faudra exercer dans le sens de sa longueur un effort considérable, par exemple la charger d'un poids très-lourd, à peine inférieur à celui qui produirait par compression, sur la barre froide, une diminution de longueur égale à l'allongement qu'on veut empêcher. Tout effort moindre serait surmonté, et la barre, en se dilatant, accomplirait un travail positif mesuré par le produit du poids déplacé par le chemin parcouru. Un travail négatif égal accompagnerait le retour à la température ordinaire. C'est cette dernière propriété que l'on utilise lorsque, pour rapprocher les deux bords d'une lézarde, on rive à chaud et de part et d'autre, sur le mur à consolider, une forte barre de fer, qu'on laisse ensuite revenir à la température ordinaire.

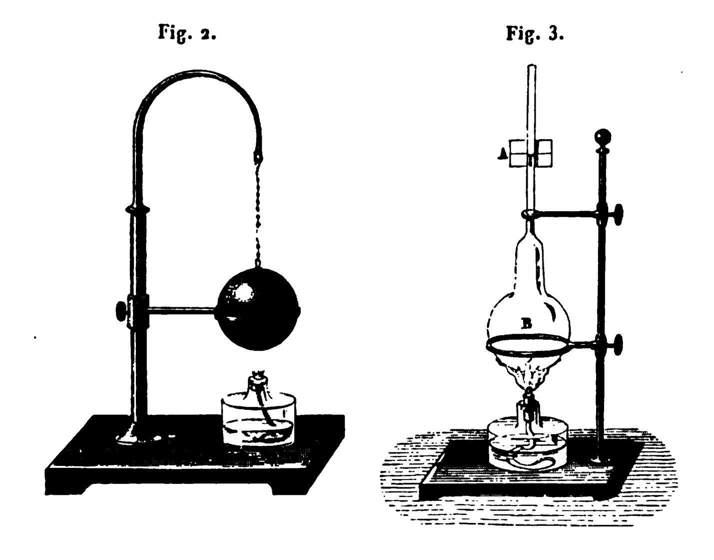
2° L'expérience suivante, connue sous le nom d'*expérience de S' Gravesande* (1), établit que les corps solides non cristallisés demeurent semblables à eux-mêmes en se dilatant. Une sphère métallique (*fig.* 2) passe librement à travers un anneau de même substance qui l'embrasse suivant un grand cercle. Si l'on vient à chauffer la boule sans modifier la température de l'anneau, on constate qu'elle ne peut plus le traverser; mais elle est demeurée sphérique, et ce qui le prouve

(1) S' Gravesande, *Physices elementa mathematica experimentis confirmata, sive Introductio ad Philosophiam Newtonianam;* Genève, 1748, t. II, p. 660.

c'est qu'elle touche l'anneau sur tout son contour. D'ailleurs, dès que la sphère s'est mise en équilibre de température avec l'anneau, elle le traverse de nouveau sans difficulté.

Si l'on échauffe à la fois la sphère et l'anneau, celui-ci ne cesse pas d'embrasser exactement la sphère suivant un grand cercle : un solide creux se dilate donc comme s'il était plein.

Fig. 2. Fig. 3.



3° Pour constater la dilatation des liquides, il suffit d'enfermer ceux que l'on veut essayer dans un ballon B terminé par un tube étroit (*fig.* 3), de marquer avec un index de papier A le sommet du liquide dans le tube, à la température initiale, et de plonger le ballon dans l'eau chaude. On voit d'abord le sommet de la colonne liquide baisser, par suite de la dilatation du vase; mais presque aussitôt le liquide remonte et dépasse l'index d'une quantité bien supérieure à son excursion primitive, d'où il suit que les liquides se dilatent plus que les solides. L'expérience inverse se fait en plongeant le ballon chaud dans l'eau froide : si l'on projette par petites quantités de l'eau chaude ou froide sur les parois du ballon, on renouvelle autant de fois que l'on veut l'expérience du double mouvement de la colonne liquide.

4° On doit à M. Tommasi (¹) une disposition qui montre bien quelle est la puissance mécanique d'un liquide qui se dilate. Un tube en fer (*fig.* 4), bouché à sa partie inférieure et portant à son extrémité supérieure un filet de vis en relief, est rempli d'huile d'olive. Une rondelle en plomb de 6^{mm} d'épaisseur peut être disposée au-dessus de l'orifice du tube, où elle est maintenue par un chapeau en fer, vissé sur le tube et percé d'un trou correspondant à l'orifice. On chauffe le tube à l'aide d'une rampe verticale de becs de gaz, et l'huile dilatée force la portion de rondelle, qui correspond au trou du chapeau, à se détacher comme à l'emporte-pièce.

Fig. 4.

5° On montre la dilatation des gaz à l'aide d'un appareil identique à celui que représente la *fig.* 3; on le laisse rempli d'air et l'on introduit, dans le tube capillaire qui le termine, un index liquide A. Toutes les fois qu'on touchera le ballon avec la main, on verra l'index monter vivement; il en résulte que la dilatation des gaz est incomparablement plus grande que celle des liquides.

Au lieu de laisser le gaz se dilater, on peut ajouter du mercure par le tube A, et maintenir ainsi le volume constant, grâce à un accroissement de pression convenable. Dans ce cas, la chaleur a pour unique effet d'augmenter la pression du gaz. Celle-ci peut devenir énorme, pour une élévation suffisante de la température, et engendrer des effets mécaniques considérables.

En résumé, la chaleur appliquée aux corps solides, liquides ou gazeux leur fait éprouver une dilatation, et les rend capables d'exécuter du travail mécanique, à l'encontre des obstacles que l'on oppose extérieurement à leur expansion libre. Ces effets ne sont d'ailleurs pas les seuls que la chaleur puisse produire : quand on élève progressivement la température d'un solide, il finit par fondre; le liquide obtenu se réduit lui-même en

(¹) *Journal de Physique théorique et appliquée*, t. VI, p. 149; 1877.

vapeur à une température plus haute. De même un mélange d'oxygène et d'hydrogène que l'on échauffe suffisamment se transforme en vapeur d'eau, le charbon chauffé dans l'air disparaît en donnant de l'acide carbonique, etc. Tous les changements d'état, physiques ou chimiques, sont, comme le simple changement de volume, accompagnés d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur, et peuvent devenir des sources de travail mécanique. Citons, par exemple, le cas de la rupture d'un vase par l'eau qui se congèle ou par la combustion d'un mélange détonant.

Nous diviserons l'étude de la chaleur en trois Parties. Dans la première, nous étudierons la thermométrie et les dilatations; dans la seconde, nous nous occuperons de la calorimétrie et de la théorie mécanique de la chaleur, enfin, dans la troisième, de la propagation de la chaleur.

THERMOMÉTRIE. — DILATATIONS.

CHAPITRE PREMIER.

THERMOMÈTRE A MERCURE.

Température : températures constantes ; températures égales. — Mesure conventionnelle des températures ; degré de température. — Diverses échelles thermométriques. — Généralités sur les dilatations.

Thermomètre fondé sur la dilatation apparente du mercure dans le verre. — Thermomètre à poids. — Thermomètre à tige. — Détermination du coefficient thermométrique et de la température au moyen du thermomètre à poids. — Construction du thermomètre à tige. — Détermination des points fixes. — Variation des points fixes. — Détermination du coefficient thermométrique à l'aide du thermomètre à tige. — Comparaison des thermomètres à poids et à tige.

TEMPÉRATURE : TEMPÉRATURES CONSTANTES, TEMPÉRATURES ÉGALES. — Quand on laisse séjourner dans la glace fondante un ballon plein de liquide, disposé comme celui de la *fig.* 3, le niveau du liquide dans le tube reste fixe en un certain point A, aussi longtemps qu'il demeure une portion de glace solide au sein de l'eau de fusion. Si l'on retire l'appareil de la glace et qu'au bout d'un temps quelconque on l'y porte une seconde, une troisième fois, etc., le niveau du liquide reviendra toujours se fixer au point A. On exprime ce fait en disant que la fusion de la glace s'opère à une température constante.

On démontre de même que la vapeur d'eau bouillant sous la pression de 760^{mm} est à une température constante. A cette température, le liquide occupe dans la tige de notre appareil un niveau C beaucoup plus élevé que A.

Retirons maintenant l'appareil de la glace, et portons-le dans l'eau bouillante; il se refroidira jusqu'à sa température primitive, et le niveau du liquide dans la tige occupera successivement toutes les positions intermédiaires à A et à C. Chacune de ces positions peut être considérée comme caractéristique d'une température particulière, et nous avons ainsi l'idée d'une échelle de température continue, que le corps parcourt dans le sens ascendant, quand le niveau du liquide se déplace de A vers C, et descendant, quand la colonne liquide se meut en sens contraire.

Tout appareil fournissant, comme celui que nous venons d'employer, l'indication de sa propre température, est appelé *thermomètre*. Nous allons chercher dans quelles conditions un thermomètre peut servir à l'évaluation de la température des autres corps.

Quand on touche un thermomètre M, qui a séjourné dans la glace fondante, avec un corps N de masse et de nature quelconques, ayant aussi séjourné dans la glace, l'indication de l'instrument n'est pas modifiée.

Mais, si l'on met en contact deux thermomètres identiques M et N, ayant séjourné l'un dans la glace, l'autre dans la vapeur d'eau bouillante, le niveau du liquide s'élève dans M en même temps qu'il s'abaisse dans N; et, quand l'équilibre est établi, les niveaux du liquide dans les deux instruments coïncident. Le thermomètre N a cédé de la chaleur au thermomètre M et les deux corps sont ainsi arrivés à une même température, intermédiaire aux deux températures initiales.

Supposons maintenant le thermomètre M de masse négligeable par rapport à celle de N, mais cependant formé du même liquide contenu dans le même verre, de manière que les indications des deux instruments demeurent comparables. Alors la quantité de chaleur fournie par N à M pour établir l'équilibre de température est négligeable, et l'on vérifie en effet que la température finale indiquée par chacun des deux appareils se confond presque avec la température de l'eau bouillante; à la limite, c'est-à-dire si la masse de M était nulle, la coïncidence serait absolue.

Nous supposerons toujours dans ce qui suit que la masse

du thermomètre que l'on emploie est en effet extrêmement petite, et alors son indication se confond avec la température initiale que l'on veut évaluer.

MESURE CONVENTIONNELLE DES TEMPÉRATURES; DEGRÉ DE TEMPÉRATURE. — Les notions précédentes ne suffisent pas pour déterminer l'échelle de température que l'on doit employer. Prenons pour corps thermométrique une substance, telle que le mercure par exemple, dont le volume varie toujours dans le même sens quand la température s'élève; tout ce que nous savons, c'est qu'à chaque volume de l'appareil thermométrique correspond une valeur unique de la température, et inversement; c'est-à-dire que la température est une fonction du volume, variant dans le même sens que celui-ci. Cette fonction est, *a priori*, tout à fait arbitraire, et nous sommes libres de faire à son égard telles conventions qu'il nous plaira.

On s'accorde à définir la température t comme une fonction linéaire du volume V du thermomètre. Soit V_0 une valeur particulière de ce volume, on pose

$$V = V_0(1 + ct) \tag{1}$$

ou

$$t = \frac{V - V_0}{V_0 c}. \tag{2}$$

Cette manière de déterminer t satisfait aux conditions imposées ci-dessus : elle renferme encore deux constantes dont la valeur doit être fixée par une convention supplémentaire. A cet effet, on choisit deux températures constantes, ordinairement celle de la glace fondante ([1]) et celle de la vapeur d'eau bouillant sous la pression de 760^{mm}, et l'on assigne arbitrairement les valeurs correspondantes de la température t. C'est ce qu'on appelle faire choix d'une échelle thermométrique. Dans l'échelle dite *centigrade*, on assigne la valeur 0°

(1) Le choix de ces points fixes a été indiqué comme avantageux par Newton [*Scala graduum caloris* (*Transactions philosophiques*, 1701)].

à la température de la glace, et 100° correspondent à la température de l'eau bouillante.

Dans l'échelle centigrade on appellera donc *degré* de température *l'élévation de température nécessaire pour accroître le volume du corps thermométrique de la centième partie de la quantité dont il s'accroît quand on le porte de la glace fondante dans la vapeur d'eau bouillante, sous la pression de* 760^{mm}. Rien ne prouve *a priori* que les divers degrés de l'échelle ainsi déterminée correspondent à des absorptions de chaleur égales par la substance du thermomètre; mais, pour le moment, nous n'avons pas à nous préoccuper de cette question.

De la formule (1) on tire

$$(3) \qquad c = \frac{V - V_0}{V_0 t}.$$

La constante c est désignée sous le nom de *coefficient thermométrique*, ou coefficient de dilatation du corps thermométrique. C'est la quantité dont s'accroît l'unité de volume du corps dont est formé le thermomètre quand la température s'élève de 1 degré conventionnel.

A priori on peut employer indifféremment un très-grand nombre de substances à faire des thermomètres, et l'on en a construits qui sont fondés sur la dilatation du mercure, de l'alcool, des métaux ou des gaz. Tous sont gradués de manière à marquer 0° et 100° quand ils sont plongés dans la glace fondante ou l'eau bouillante, et l'intervalle est divisé pour chacun d'eux en 100 parties égales. Il est clair que tous ces appareils s'accordent aux points fixes, mais il n'est pas évident qu'ils demeurent d'accord à toute température, car il faudrait pour cela que les lois de leur dilatation fussent identiques, ce qui n'est pas rigoureusement vrai. Il est donc de toute nécessité d'adopter un thermomètre déterminé, à l'exclusion de tous les autres. Nous verrons plus tard les raisons qui font adopter le thermomètre à air. Pour le moment, notre choix ne peut être qu'empirique, et nous nous servirons, entre 0° et 100°, du thermomètre à mercure, dont les indications

coïncident à peu près, dans ces limites, avec celles du thermomètre à air.

DIVERSES ÉCHELLES THERMOMÉTRIQUES. — L'échelle centigrade, proposée par Celsius, professeur d'Astronomie à l'Université d'Upsal, est aujourd'hui presque exclusivement adoptée par les physiciens de tous les pays; mais dans l'usage vulgaire on a conservé deux autres échelles, l'échelle dite de Réaumur, proposée par De Luc ([1]), et l'échelle de Fahrenheit ([2]). Le zéro centigrade correspond au zéro Réaumur et au degré 32 de l'échelle de Fahrenheit; le point 100° correspond à 80° Réaumur et à 212° Fahrenheit. 1° C. vaut $\frac{4}{5}$ de degré Réaumur et $\frac{9}{5}$ de degré Fahrenheit. On passera sans peine d'une de ces échelles à l'autre ([3]).

Le volume d'un corps ne peut décroître indéfiniment; toutes les échelles thermométriques sont donc limitées dans le sens des températures décroissantes. La diminution de volume qu'éprouve un gaz pour un abaissement de température de 1° est de $\frac{1}{273}$ de son volume à zéro : il est donc impossible de définir par le thermomètre à gaz une température inférieure à — 273° C., et encore cette température est-elle absolument irréalisable, puisqu'on ne peut concevoir que le volume du gaz devienne rigoureusement nul. Quant aux thermomètres construits avec des corps solides ou liquides, on pourrait croire au premier abord qu'ils permettront de définir des tem-

---

([1]) *Voir* De Luc, *Recherches sur l'atmosphère*, t. II, p. 244 à 283. Le vrai thermomètre de Réaumur marquait 80° « à la plus haute température que l'alcool puisse supporter sans bouillir » et, par conséquent, son indication dans l'eau bouillante différait peu de 100°. Le zéro était le point de congélation de l'eau.

([2]) Proposé en 1714. En 1724, Fahrenheit fit connaître, dans les *Transactions philosophiques*, la manière dont il le graduait, et indiqua en même temps les points d'ébullition de plusieurs liquides.

Le zéro Fahrenheit correspond à peu près à la température à laquelle descend un thermomètre plongé dans un mélange de glace et de sel (— 17°77°), et c'est ainsi, en effet, que Fahrenheit déterminait le zéro. Dans cette échelle le degré correspond sensiblement à une augmentation de volume du mercure égale à $\frac{1}{10000}$ de sa valeur.

([3]) On a

$$T_R = \frac{4}{5} T_C, \quad T_F = 32 + \frac{9}{5} T_C.$$

pératures beaucoup plus basses [1]; mais, ces corps étant très-peu compressibles, il est probable que leur volume à zéro diffère très-peu du moindre volume qu'ils soient susceptibles d'occuper, et l'on est porté à admettre que, la limite inférieure des températures étant atteinte par un certain corps, l'air par exemple, tout autre corps en équilibre de température avec le premier posséderait aussi son volume minimum.

On peut, au contraire, concevoir sans peine un très-haut degré de raréfaction de la matière; mais nous ignorons absolument s'il y a ou s'il n'y a pas une limite à la dilatation des gaz, et par suite si l'échelle des températures est limitée dans le sens des températures croissantes.

GÉNÉRALITÉS SUR LES DILATATIONS. — Pour tout corps différent de la substance thermométrique, le volume est une fonction inconnue de la température t

$$(4) \qquad V = f(t).$$

L'expérience enseigne que les solides ou les liquides se dilatent très-peu dans les limites de température que nous savons produire, et par suite la fonction V peut être développée en série très-convergente à l'aide de la formule de Maclaurin

$$(5) \qquad V = f(0) + \frac{t}{1} f'(0) + \frac{t^2}{1.2} f''(0) + \cdots$$

On a donc été conduit à essayer, pour représenter le volume des corps aux diverses températures, des formules empiriques de la forme

$$(5\ bis) \qquad V = V_0(1 + at + bt^2 + \ldots),$$

a, b, ... étant des constantes de valeur très-petite et rapidement décroissante.

---

(1) Le mercure se dilate de $\frac{1}{5550}$ de son volume à zéro, pour une élévation de température de 1°. Si l'on supposait que son volume pût être diminué de moitié, on pourrait définir une température de $-2775°$. Mais une telle hypothèse est évidemment contraire à tout ce que nous savons relativement à la faible compressibilité des liquides.

Si l'on suppose t assez petit, on peut arrêter le développement au second terme et l'on obtient alors, dans les limites où cette approximation est permise,

$$V = V_0(1 + at), \tag{6}$$

formule identique à la formule (1), que nous avons admise pour définir la température au moyen de la substance thermométrique. Cela signifie que, dans les limites où la formule (6) est applicable, le corps auquel elle se rapporte pourrait servir à construire un thermomètre dont les indications coïncideraient avec celles de notre thermomètre type. Dans les mêmes limites, le coefficient a s'appelle le *coefficient de dilatation cubique* de la substance considérée.

Dans des limites plus larges, il est nécessaire de conserver, dans la formule (5), au moins le terme en t^2. On appelle alors *coefficient de dilatation moyen* entre deux températures t et t' le rapport

$$\alpha = \frac{V - V'}{V_0(t - t')}.$$

α n'est plus une constante, mais bien une fonction de t et de t'.

Si l'on donne à t une valeur déterminée, et qu'on fasse tendre t' vers la valeur limite t, le quotient $\frac{V - V'}{t - t'}$ tend lui-même vers une valeur finie et déterminée, qui est la dérivée de la fonction V prise par rapport à t. Le coefficient α tend aussi vers une valeur limite α', désignée sous le nom de *coefficient de dilatation vrai à la température t*. Soit, par exemple, un corps pour lequel le volume est fidèlement représenté par la formule à trois termes

$$V = V_0(1 + at + bt^2),$$

on aura pour valeur du coefficient moyen entre zéro et t

$$\alpha = a + bt,$$

et pour valeur du coefficient vrai à 0° et à t°

$$\alpha'_0 = a, \quad \alpha'_t = a + 2bt.$$

Quand la température demeure comprise dans des limites qui ne sont pas excessivement écartées, on peut apporter dans les calculs de dilatation quelques simplifications qu'il est bon de connaître.

1° *Dilatation linéaire des solides.* — Nous écrirons la formule (5 *bis*) sous la forme

$$(7) \qquad V = V_0(1 + C).$$

La dilatation cubique C peut en général être considérée comme un infiniment petit du premier ordre, c'est-à-dire qu'on peut négliger les quantités de l'ordre de C^2, comme inférieures aux plus petites quantités mesurables. Si on les conservait dans les calculs, elles seraient sans influence sur les dernières décimales connues exactement dans les quantités que l'on évalue.

Soit L une des dimensions du corps solide considéré. Nous avons admis, comme établi par l'expérience de S'Gravesande, qu'un corps solide demeure semblable à lui-même en se dilatant; il en résulte que l'on a

$$(8) \qquad L = L_0(1 + C)^{\frac{1}{3}} = L_0(1 + \tfrac{1}{3}C);$$

on aurait de même, en désignant par S la surface d'une section plane du corps considéré,

$$(9) \qquad S = S_0(1 + C)^{\frac{2}{3}} = S_0(1 + \tfrac{2}{3}C).$$

En d'autre termes, *la dilatation cubique est le triple, la dilatation superficielle le double de la dilatation linéaire.*

2° *Dilatation apparente des liquides.* — Soient Δ la dilatation vraie ou absolue d'un liquide, D sa dilatation apparente dans un vase dont la dilatation cubique est C. Soient de plus V le volume apparent, V′ le volume vrai du liquide à une certaine température, V_0 le volume commun du vase et du liquide à zéro, on a les relations

$$(10) \qquad \begin{cases} V' = V_0(1 + \Delta), \\ V = V_0(1 + D), \\ V' = V(1 + C), \end{cases}$$

d'où

$$1 + \Delta = (1 + D)(1 + C),$$

et, comme les quantités Δ, D, C sont des quantités très-petites,

(11) $$\Delta = D + C.$$

La dilatation absolue d'un liquide est donc égale à la somme de sa dilatation apparente et de la dilatation cubique du vase.

THERMOMÈTRE A MERCURE.

THERMOMÈTRE FONDÉ SUR LA DILATATION APPARENTE DU MERCURE DANS LE VERRE. — Soient V_0 et V les volumes apparents que prend, dans un vase de verre, une même masse de mercure portée successivement aux températures centigrades o et t. La dilatation apparente D de l'unité de volume entre o et 1° est

$$D = \frac{V - V_0}{V_0}$$

et le coefficient thermométrique c ou dilatation apparente pour une élévation de 1°

$$c = \frac{D}{t} = \frac{V - V_0}{V_0 t}.$$

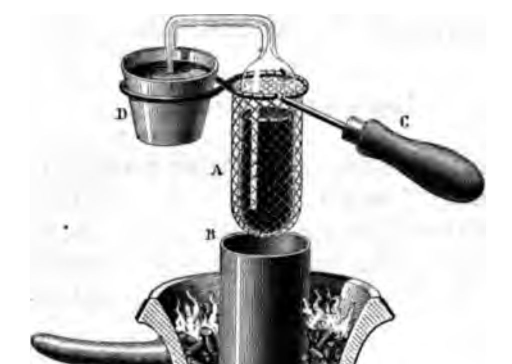
Le coefficient thermométrique c varie évidemment avec la nature du verre employé à la construction du thermomètre, mais ne dépend ni de la forme ni des dimensions qu'on lui attribue.

Les physiciens donnent au thermomètre à mercure deux dispositions très-différentes, connues sous les noms de *thermomètre à tige* et de *thermomètre à poids*. Nous allons les étudier successivement.

THERMOMÈTRE A POIDS. — DÉTERMINATION DU COEFFICIENT THERMOMÉTRIQUE ET DE LA TEMPÉRATURE AU MOYEN DU THERMOMÈTRE A POIDS. — Cet instrument est un vase de verre pouvant contenir au moins 200^{gr} de mercure; il est prolongé par un tube étroit deux fois recourbé et terminé en pointe. On commence par le peser; ensuite on le remplit de mercure, et, pour faire aisément cette opération, on peut employer la disposition représentée (*fig.* 5). Le tube est maintenu dans une grille de fer A qu'on soutient par un manche C; sa pointe pénètre dans un

godet de porcelaine D qui est plein de mercure, et l'on plonge la grille dans un cylindre de fer B, chauffé par un fourneau.

Fig. 5.



Alors l'air du tube se dilate et s'échappe à travers le godet; et si l'on soulève l'instrument, pour le laisser refroidir, la contraction de l'air permet au mercure de pénétrer dans le vase. On redescend ensuite le tube, que l'on chauffe de nouveau jusqu'à faire bouillir le mercure déjà introduit, afin de chasser l'air restant par les vapeurs mercurielles, et, après quelques minutes d'ébullition, on laisse lentement refroidir l'appareil, qui se remplit entièrement lorsque l'ébullition a été suffisamment prolongée. S'il restait encore quelques bulles d'air, il faudrait recommencer l'opération.

Quand le thermomètre est entièrement rempli et qu'il est revenu à la température ordinaire, on le place dans de la glace pilée en maintenant sa pointe toujours plongée dans le mercure, et, après un quart d'heure d'immersion, il est plein à zéro. A ce moment on vide le godet D et on le remet en place. Quand l'appareil se réchauffe ensuite dans l'air jusqu'à la température ambiante, une partie du mercure se déverse dans le

godet; mais, en pesant le tout, et en retranchant du poids total celui du tube et du godet, on obtient le poids P du mercure qui remplissait le vase à zéro.

Si l'on porte ensuite l'appareil dans une enceinte chauffée à t degrés, une nouvelle quantité de mercure tombe dans le godet, et, quand l'équilibre de température est établi, on recueille tout le mercure expulsé : soit p son poids, il est facile de trouver une relation entre P, p, t et le coefficient thermométrique c.

Désignons par V_0 le volume commun à zéro du vase et du mercure qui le remplit; par D_0 la densité du mercure à zéro. L'appareil contient à t° un poids $P-p$ de mercure, dont le volume à zéro était $\frac{P-p}{D_0}$, et dont le volume réel à t° est $\frac{P-p}{D_0}(1+\Delta)$. Ce volume est égal au volume dilaté de l'enveloppe de verre $\frac{P}{D_0}(1+C)$; on a donc l'équation

$$(12)\qquad \frac{P-p}{D_0}(1+\Delta)=\frac{P}{D_0}(1+C)$$

et, puisque $1+\Delta=(1+C)(1+D)$, d'après l'équation (11),

$$(13)\qquad (P-p)(1+D)=P,$$

$$(14)\qquad \frac{D}{t}=c=\frac{p}{(P-p)t}.$$

Cette dernière équation permet de déterminer la température t au moyen des données immédiates de l'expérience p et P, pourvu que c soit connu. On détermine ce coefficient à l'aide d'une expérience préliminaire. Pour cela, on portera l'appareil à une température connue, 100° par exemple, et l'on déterminera le poids ϖ du mercure expulsé. L'équation (14) donne

$$(15)\qquad c=\frac{\varpi}{100(P-\varpi)}.$$

Dulong et Petit ont trouvé $c=\frac{1}{6480}$ en moyenne; mais le coefficient c varie avec la nature du verre que l'on emploie, et

il est nécessaire de déterminer sa valeur sur l'instrument même dont on se sert. Cette opération, faite une fois pour toutes, remplace la graduation qu'il faut effectuer sur le thermomètre à tige, comme nous le verrons tout à l'heure.

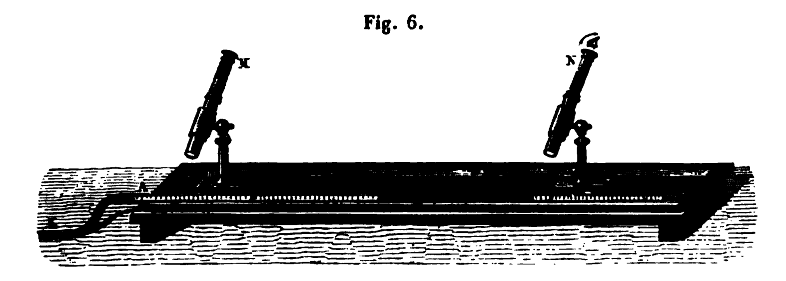
CONSTRUCTION DU THERMOMÈTRE A TIGE. — On choisit d'abord le tube thermométrique. Il doit être bien régulier et exempt de bulles ou de stries; son canal intérieur doit être fin et, ce qui est la qualité essentielle, il doit être parfaitement cylindrique. Pour savoir si cette condition est remplie, il faut introduire dans ce canal une colonne continue de mercure de 50^{mm} environ, la promener de l'un à l'autre bout du tube et mesurer sa longueur exacte dans les diverses positions qu'elle occupe. Quand, en avançant, elle s'allonge ou se raccourcit sensiblement, le tube doit être abandonné; mais, lorsque sa longueur demeure constante à 1^{mm} près, de l'une à l'autre extrémité, ce tube peut être considéré comme bon. On s'apercevra que, pour en découvrir un, il faut en essayer et en rejeter beaucoup.

Le tube étant choisi, on le lave d'abord à l'acide azotique bouillant, pour brûler les matières organiques qu'il contient, puis à l'eau pour le rincer, et on le dessèche par un courant d'air chaud. On le porte ensuite sur la machine à diviser pour y tracer des divisions équidistantes égales, ordinairement à $0^{mm},5$. Ces divisions se faisaient autrefois au diamant; mais les traits que l'on marquait ainsi étaient larges, inégaux, écaillés sur les bords, et diminuaient la résistance du verre. Il vaut mieux couvrir le tube avec une couche du vernis des graveurs, le laisser sécher et faire la division avec un burin d'acier, qui n'enlève que le vernis et met le verre à découvert sur les parties qu'il touche. Il suffit ensuite de passer sur les traits un pinceau mouillé avec de l'acide fluorhydrique étendu pour attaquer le verre aux parties qui ont été mises à nu, sans toucher à celles que protége le vernis, et pour obtenir des divisions régulières et fines. Elles sont de longueur égale, mais elles correspondent à des capacités généralement différentes et qu'il faut mesurer.

Cette mesure peut se faire avec une précision très-grande au moyen de l'appareil représenté *fig.* 6. Il se réduit à une table

de fonte rabotée, creusée d'un sillon longitudinal dans lequel glissent à frottement les pieds C et D de deux lunettes M et N.

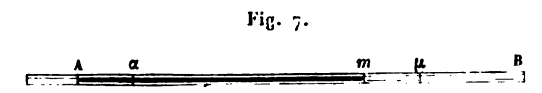
Fig. 6.



Le tube se fixe en AB parallèlement à la rainure; il contient une colonne de mercure EE que l'on déplace à volonté en soufflant dans un tuyau de caoutchouc K; les lunettes visent sur les divisions, les amplifient assez pour qu'on puisse à l'œil les subdiviser approximativement en dixièmes, et permettent d'observer les points où affleurent les deux extrémités du mercure dans toutes les positions qu'on lui donne.

Admettons que les 20 premières divisions aient une capacité égale et qu'on la prenne pour unité. On introduit dans le tube une colonne de mercure Am commençant au zéro A de la graduation et laissant de m en B environ 20 divisions non remplies (*fig.* 7). Si l'on fait avancer l'une des extrémités de

Fig. 7.



5 divisions, de A en α, l'autre extrémité marchera de m en μ; les volumes de Aα et $m\mu$ seront égaux, et les nombres de divisions qu'ils comprennent seront en raison inverse de la capacité de chacune d'elles. Si, par exemple, il y a 5,1 divisions de m en μ, chacune d'elles vaudra $\frac{5}{5,1}$; on continuera ensuite de faire avancer successivement l'extrémité A de 5 en 5 divisions, ce qui permettra de jauger de la même manière toute la partie du tube comprise entre μ et B. Après cela, il faudra prendre une longueur de mercure de moins en moins grande et com-

parer aux 20 premières divisions celles qui sont en deçà de *m*. Enfin on résumera toutes ces mesures dans un tableau contenant d'un côté les numéros d'ordre de chaque groupe de 5 divisions, et de l'autre leur capacité moyenne. Cette table servira dans la suite pour calculer la température avec toute la précision possible.

Le plus souvent les constructeurs remplacent cette méthode de graduation par la suivante, qui est plus simple. Après avoir choisi un tube et avant de le diviser, ils introduisent dans l'intérieur environ 25mm de mercure (*fig.* 7), et ils en mesurent la longueur Aα par la machine à diviser, en comptant le nombre de tours qu'il faut faire pour transporter le microscope de cette machine depuis A jusqu'en α. Arrivés là, ils font glisser le mercure jusqu'à placer en α l'extrémité qui était d'abord en A; ils mesurent de nouveau la longueur de la colonne, et ils continuent ainsi jusqu'à l'autre bout du tube. Ces longueurs successives l, l', l'', qui diffèrent fort peu de l'une à la suivante, correspondant à des capacités successives égales, ils divisent chacune d'elles en 50 parties. De cette façon, les divisions n'ont plus la même longueur dans toute l'étendue de la tige, mais elles ont sensiblement la même capacité. Cette méthode ne peut être considérée comme suffisante qu'avec un tube excellent.

Il faut maintenant adapter à cette tige graduée le réservoir à mercure. Comme il doit être fait avec le même verre que le tube, on le souffle à une des extrémités avec la lampe d'émailleur. Il est commode de lui donner la forme d'un cylindre ayant le diamètre extérieur de la tige elle-même. Sa dimension doit être calculée d'avance, suivant l'usage auquel on destine le thermomètre que l'on construit. Quand cet instrument doit être très-sensible, il faut que chaque degré de température corresponde à un grand nombre de divisions, et ce nombre doit être très-petit si le thermomètre est fait en vue de parcourir une échelle très-étendue. Voici comment on calculera la capacité V du réservoir, pour que chaque degré de température occupe un nombre n de divisions, après qu'on aura mesuré la capacité μ à zéro de chacune d'elles. Le coefficient thermométrique c a pour expression $\frac{n\mu}{V_0}$; pour le calcul approximatif,

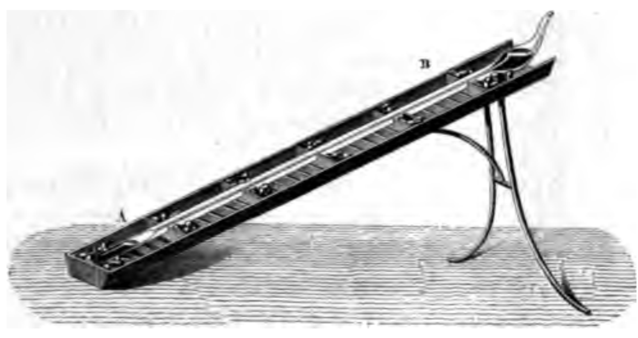
nous pouvons admettre que c est égal à la valeur $\frac{1}{6480}$ trouvée par Dulong et Petit; on a donc

$$V_0 = 6480 n \mu.$$

A la vérité, après avoir calculé le volume V_0, que l'on doit donner au réservoir, on ne pourra pas le réaliser exactement dans l'opération du soufflage, mais il sera toujours aisé d'en approcher. Par suite, le nombre de divisions occupées par 1° sera à peu près égal à n, et c'est le but que l'on voulait atteindre.

Pour introduire le mercure dans le réservoir ainsi préparé, on opère, à peu de chose près, comme nous l'avons fait pour le baromètre ou pour le thermomètre à poids. On commence par souffler ou souder, à l'autre bout du tube, un entonnoir assez grand pour contenir la totalité du mercure qui doit remplir le thermomètre, et, après y avoir versé ce mercure, on dépose le tube sur un gril incliné AB (*fig.* 8). En chauffant avec des

Fig. 8.



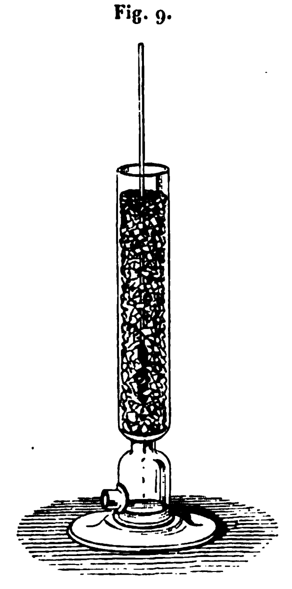
charbons, l'air intérieur s'échappe, et, quand ensuite on refroidit, le mercure prend la place de l'air qui est sorti. Il faut avoir soin d'échauffer le verre dans toute sa longueur aussi bien que le mercure dans toutes ses parties, et de faire bouillir ce liquide plusieurs fois consécutivement dans le réservoir pour ne laisser aucune trace d'humidité dans l'appareil.

Avant de fermer le thermomètre, il est nécessaire de le porter à la température maximum qu'il doit indiquer, afin de chasser de la tige l'excédant de mercure, et de le refroidir ensuite,

pour voir approximativement vers quel point se trouvera le zéro et quel sera le minimum de température que l'instrument pourra donner. Ces essais ont pour but de déterminer à l'avance la quantité de mercure qu'il faut laisser. Quand ils sont terminés, on réchauffe le tube jusqu'à faire arriver le mercure au sommet de la tige et chasser tout l'air qu'elle contenait, et on le ferme dans le dard du chalumeau.

DÉTERMINATION DES POINTS FIXES. — Il reste enfin à chercher les points fixes o et 100. Pour le premier, l'opération est très-simple. On enfonce l'appareil tout entier dans une éprouvette à pied remplie de glace (*fig.* 9); on attend que la colonne mercurielle soit devenue stationnaire, ce qui ne tarde guère, et l'on soulève le tube juste de ce qu'il faut pour apercevoir le sommet du mercure au-dessus de la glace et lire la division vis-à-vis de laquelle il est placé : c'est là qu'est le point zéro. On ne le marque pas sur la tige, mais on inscrit le numéro de la division sur le cahier des observations. Soit n_0 ce numéro d'ordre.

Fig. 9.



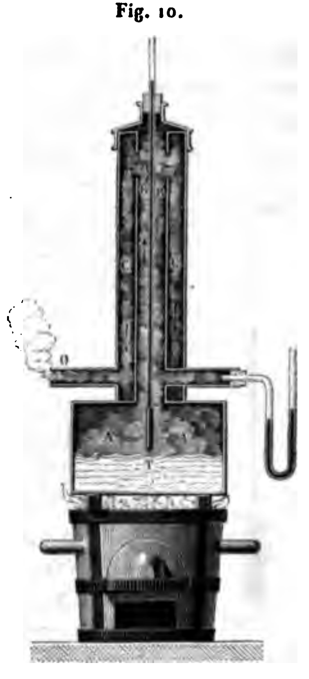
La détermination du point 100 exige plus de précautions. Nous avons dit jusqu'à présent que la température de 100° est celle de l'ébullition de l'eau sous la pression de 760^{mm}; cela n'est vrai qu'avec de nombreuses restrictions. Il y a d'abord une influence exercée par l'impureté plus ou moins grande du liquide; quelques fractions d'un sel dissous dans l'eau retardent notablement son ébullition. Il y a ensuite une erreur qui vient de la profondeur à laquelle on plonge le réservoir; car dans l'eau bouillante la température croît depuis la surface jusqu'au fond. Enfin la nature du vase où se fait l'ébullition exerce une action que l'on constate par l'épreuve suivante. Faites bouillir de l'eau dans un ballon de verre et enlevez en-

suite le fourneau : l'ébullition cessera et l'eau commencera à se refroidir; mais jetez-y de la limaille de fer, vous verrez l'ébullition se reproduire aussitôt, bien que cette limaille ait dû refroidir encore le liquide. Cela prouve que l'eau bout dans un ballon de verre à une température plus haute que dans un vase métallique; d'après Gay-Lussac, la différence est égale à 1°.

Toutes ces causes de variations jetteraient une grande incertitude sur la détermination du point 100 si Rudberg n'avait montré qu'on peut les annuler toutes à la fois en plongeant le thermomètre, non dans l'eau, mais dans la vapeur qu'elle fournit. Alors la pureté de cette eau n'est plus nécessaire, la nature du vase n'a plus d'influence, et il n'y a plus à se préoccuper de la profondeur du liquide.

Pour faire l'expérience, on emploie communément l'étuve représentée *fig.* 10. Le thermomètre T est soutenu dans le couvercle par un bouchon percé. La vapeur, en s'élevant, l'enveloppe de toutes parts; elle redescend ensuite dans le manchon CC qui prévient le refroidissement du tube BB; elle s'échappe enfin par l'ouverture O. On fait communiquer l'intérieur du vase avec un manomètre à eau dessiné dans la figure, afin de savoir si la vapeur n'a point un excès de pression dont on devrait tenir compte. Il faut avoir soin de descendre assez le thermomètre pour que le mercure tout entier soit dans la vapeur et le relever ensuite pour lire la division qui correspond au sommet du mercure. Soit n_T cette division; elle marque la température T de la vapeur, et on l'inscrit, comme la première n_0, sur le cahier des observations.

Fig. 10.



Cette température T est égale à 100° lorque la pression est 760^{mm}; mais, en général, le baro-

mètre est à une hauteur H au moment où l'on fait l'observation, et, comme l'eau bout à une température d'autant plus haute que la pression est plus élevée, la température T n'est pas constante; mais on la trouvera dans des tables qui donnent la valeur de T aux diverses pressions.

Connaissant les divisions n_0 et n_T qui correspondent aux températures zéro et T, il faut maintenant dire comment on déterminera la température t quand le mercure s'arrêtera à une division quelconque n_t; pour cela il suffit de remarquer que les températures t et T seront proportionnelles aux dilatations apparentes qui leur correspondent, c'est-à-dire aux capacités de la tige depuis n_0 jusqu'à n_t d'une part, et depuis n_0 jusqu'à n de l'autre, et l'on trouvera ces capacités dans la table de graduation du tube que l'on a commencé par construire.

Le thermomètre que nous venons de décrire porte, comme on le voit, des divisions arbitraires soigneusement graduées. C'est le seul qu'on puisse employer pour les recherches de précision; mais il exige une table et un calcul pour donner la température, ce qui complique l'instrument. Pour l'usage ordinaire, il est préférable de marquer les degrés sur le tube quand il est déjà rempli de mercure. On commence alors par déterminer les points A et C (*fig.* 11) où s'arrête le mercure pour les températures zéro et 100°, et l'on fait les divisions de la manière suivante.

Fig. 11.

100 C
D
0 A
B

On porte le thermomètre à 50° et, en chauffant la tige en A avec un chalumeau, on détache la colonne de mercure AD qui devient libre, et qu'on peut faire glisser dans le tube. On amène d'abord son extrémité supérieure en C et l'on note son autre extrémité D_1; on pousse ensuite cette colonne de zéro en D_2, et il est clair que le milieu D de l'intervalle $D_1 D_2$ se trouve à la moitié de la capacité AC, et indique le point 50°. On répétera entre A et D et entre D et C l'opération qui vient d'être faite entre A et C, ce qui fera connaître les points 25 et 75°. Ayant ainsi déterminé les quatre points de repère 0, 25, 50, 75, 100°, on divisera leurs intervalles en 25 parties d'égale longueur qui auront sensiblement la même capacité, et marqueront les degrés de zéro à 100°.

Mais les instruments que l'on construit ainsi ne peuvent être aussi précis que les précédents. On comprendra d'ailleurs l'impossibilité qu'il y a de marquer les températures à des places fixes quand on saura que les thermomètres sont sujets à des oscillations que l'on connaît sous le nom de *déplacement du zéro*.

VARIATIONS DES POINTS FIXES. — Quand on a déterminé les points fixes immédiatement après la construction d'un thermomètre et qu'on renouvelle l'opération quelque temps après, on ne trouve pas les mêmes résultats. Ces points se sont élevés quelquefois de 1°, comme si le vase avait diminué de capacité avec le temps. Despretz, qui a fait sur ces sujets des études suivies, a vu ces déplacements se continuer progressivement pendant cinq années; et ce qu'il y a de plus fâcheux, c'est que ces oscillations se produisent brusquement quand on porte brusquement l'appareil à des températures très-différentes.

Voici, d'après M. Berthelot (1), ce qui se produit quand on veut vérifier la position des points fixes.

Point 100. — Quand on laisse séjourner le thermomètre dans la vapeur d'eau, le point extrême de la colonne thermométrique change sensiblement, par suite de l'agrandissement du réservoir, jusqu'à un terme fixe qui n'est atteint qu'au bout d'un quart d'heure ou une demi-heure. Ce phénomène se produit même avec des thermomètres construits depuis dix ans, et il se reproduit chaque fois que l'on porte l'instrument à 100°, après l'avoir conservé à la température ordinaire pendant quelques mois.

Point zéro. — Un thermomètre possède en général deux zéros : l'un s'observe après plusieurs années de construction sur un instrument qui, après avoir été porté plus d'une fois à 100°, a été abandonné plusieurs mois à la température ordinaire. L'autre zéro s'observe quand on place dans la glace fondante un thermomètre qui vient d'être porté à 100°. Il diffère du précédent, souvent de plusieurs dixièmes de degré; il correspond à la capacité dilatée du réservoir.

---

(1) *Journal de Physique théorique et appliquée*, t. II, p. 18.

Toutes ces variations sont attribuées à la trempe du verre et aux mouvements moléculaires qui se produisent avec le temps, ou qui résultent d'un brusque changement de température. On y remédie en partie en ne procédant à la détermination des points fixes que six mois après la construction du thermomètre, et en commençant par le point zéro. Mais pour y obvier le plus possible, on construit, pour les recherches de précision, des thermomètres à échelle très-peu étendue, et l'on évite de les soumettre à des températures situées en dehors des limites, assez restreintes, entre lesquelles ils sont destinés à servir. On peut alors avoir des thermomètres assez délicats pour indiquer des variations de température qui ne dépassent pas $\frac{1}{200}$ de degré.

DÉTERMINATION DU COEFFICIENT THERMOMÉTRIQUE AU MOYEN DU THERMOMÈTRE A TIGE. — On l'obtient en déterminant le rapport de la capacité d'une division de la tige à zéro à la capacité du réservoir jusqu'à la division zéro :

$$c = \frac{V_t - V_0}{V_0 t}.$$

La mesure de ces capacités se fait à la manière ordinaire, c'est-à-dire par un jaugeage au mercure du réservoir et de la tige. Cette opération ne peut être effectuée avec exactitude que sur un gros thermomètre.

COMPARAISON DES THERMOMÈTRES A POIDS ET A TIGE. — Le thermomètre à tige et le thermomètre à poids ne sont que deux formes différentes d'un même appareil, et, pourvu qu'ils soient formés du même verre, ils doivent marcher d'accord dans toute l'étendue de leur échelle. Pour s'en convaincre, il suffit de remarquer que dans ces deux instruments le coefficient thermométrique est le même : c'est le coefficient de dilatation apparente du mercure dans le verre dont le thermomètre est formé. Le coefficient thermométrique étant donné et l'échelle thermométrique choisie, l'équation (3) qui détermine la température ne renferme plus rien d'arbitraire, qui puisse varier d'un appareil à un autre.

Admettons d'ailleurs que le mercure s'arrête en A à zéro (*fig.* 11) dans un thermomètre à tige. Quand on chauffe le mercure à t°, son niveau se fixe en D; si la tige du thermomètre était coupée en A, la quantité même de mercure qui monte dans la tige se déverserait à l'extérieur et pourrait être recueillie et pesée. L'appareil deviendrait un thermomètre à poids. Les deux thermomètres ont donc cela de particulier que c'est la même quantité de mercure qui s'élève dans la tige de l'un et s'écoule dans le réservoir de l'autre.

Il semblerait d'après cela que l'on peut employer indifféremment dans toutes les recherches le thermomètre à poids ou le thermomètre à tige. Dulong et Petit préféraient l'emploi du thermomètre à poids, imaginé par eux pour s'affranchir des imperfections inévitables du thermomètre à tige ([1]) (telles que défaut de calibrage exact des tubes) et pour profiter du haut degré de précision que comporte l'usage des pesées. Dans leurs Mémoires ces savants ont fourni les plus beaux exemples de l'usage de cet appareil; mais cet usage est restreint à un nombre de cas assez limité, moins encore à cause de la manipulation qu'il exige pour chaque mesure que de la difficulté qui résulte de sa masse considérable. Pour ne citer qu'un exemple, il ne peut remplacer le thermomètre à tige dans les opérations, si délicates, de la calorimétrie, où l'on n'a affaire qu'à de faibles quantités de matière, et où les indications de température doivent être en quelque sorte instantanées.

Le thermomètre à tige se prête d'ailleurs, pour des objets spéciaux, à toutes sortes de modifications, sur lesquelles nous reviendrons dans un Chapitre spécial, celui qui se rapporte à la mesure des températures.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. II, p. 261.

CHAPITRE II.

DILATATION DES LIQUIDES.

Dilatation absolue du mercure. — Expériences de Dulong et Petit. — Expériences de M. Regnault. — Dilatation des enveloppes de verre. — Dilatation des liquides. — Expériences de M. Is. Pierre. — Dilatation des liquides surchauffés.
Dilatation de l'eau. — Expériences de Hällström. — Expériences de Despretz. — Maximum de densité des dissolutions salines.

DILATATION ABSOLUE DU MERCURE. — Si l'on prend un poids P de mercure, il occupe à zéro et à t degrés des volumes V_0, V_t, il prend des densités différentes D_0, D_t, et l'on a

$$P = V_0 D_0 = V_t D_t$$

ou

$$\frac{D_0}{D_t} = \frac{V_t}{V_0} = 1 + \Delta_t.$$

Il suffirait donc de mesurer les densités du mercure à zéro et à t degrés pour en conclure sa dilatation absolue Δ_t entre ces deux températures.

Or on se rappelle que, si les deux branches d'un vase communiquant contiennent des liquides inégalement denses, les hauteurs des niveaux, au-dessus de la surface de séparation, sont en raison inverse des densités (¹). Par conséquent, si l'on

(¹) Les anciens observateurs qui ont cherché à déterminer la dilatation absolue du mercure employaient une méthode analogue, consistant à mesurer les hauteurs du mercure dans des tubes barométriques portés à diverses températures. Cette méthode a fourni des résultats peu exacts, même aux physiciens qui, comme Militzer (*Ann. de Pogg.*, t. LXXX), avaient pu profiter des expériences de Dulong et Petit

verse du mercure dans les deux branches, que l'on refroidisse l'une jusqu'à zéro et que l'on échauffe l'autre jusqu'à $t°$, les densités deviendront D_0 et D_t, les hauteurs des niveaux seront H_0 et H_t, et l'on aura la relation

$$\frac{H_t}{H_0} = \frac{D_0}{D_t} = 1 + \Delta_t,$$

d'où l'on tire

$$\frac{H_t - H_0}{H_0} = \Delta_t.$$

La détermination de Δ_t se trouve ainsi ramenée à la mesure des hauteurs H_0 et H_t, et, puisque ces hauteurs ne varient pas avec la forme du vase communiquant, elles ne dépendent pas de sa dilatation. Ce principe des expériences une fois accepté, il fallait construire un appareil pour les réaliser. Voici comment Dulong et Petit ont opéré.

Expériences de Dulong et Petit [1]. — Sur une forte table de chêne est placée une barre de fer MN ayant la forme d'un T (*fig.* 12); elle est rendue horizontale par des vis calantes et au moyen de niveaux. C'est sur elle que l'on a fixé le tube communiquant ABC, en le soutenant par des tiges verticales implantées sur MN. La partie horizontale du tube est presque capillaire [2], ses branches verticales sont étroites dans le bas, mais elles sont larges à leur sommet, où elles atteignent un diamètre de $0^m,02$. Par cette disposition, on peut prendre, pour hauteur des deux colonnes de mercure qui se font équilibre dans les deux branches, la distance verticale de leurs sommets à l'axe du tube horizontal B; on évite en outre l'influence de la capillarité, qui eût été considérable en A et C

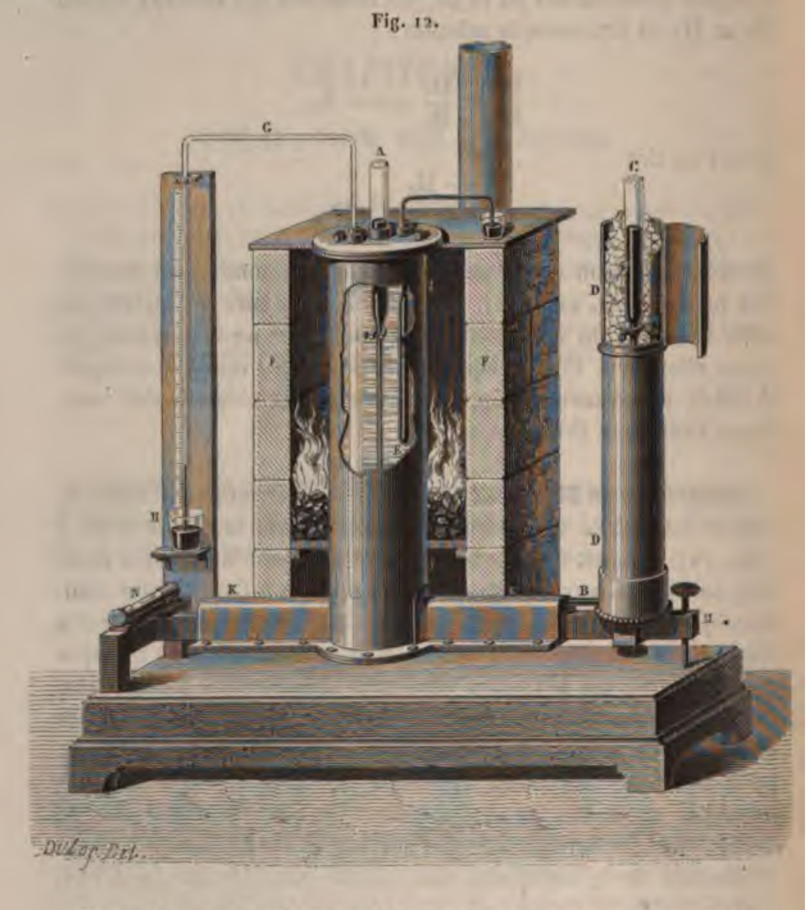
---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. VII, p. 125; 1818.

[2] Entre deux colonnes d'un même liquide à température différente, l'équilibre ne peut avoir lieu que dans une seule tranche horizontale. Il y a donc, à la partie supérieure du tube de communication, mouvement du liquide chaud vers le tube froid, et à sa partie inférieure mouvement en sens contraire. L'incertitude qui règne sur la position exacte de la tranche en équilibre est réduite au minimum en rendant le tube capillaire.

si les tubes avaient été étroits et inégaux aux deux sommets, puisqu'ils doivent être inégalement échauffés.

Fig. 12.



Pour faire varier la température des deux branches, on les avait entourées de manchons cylindriques. L'un DD, que l'on emplissait de glace fondante, était en laiton mince; on avait réservé à sa base une ouverture qui laissait écouler l'eau de fusion, et ménagé à son sommet une porte que l'on ouvrait à la fin de l'expérience, afin de pouvoir enlever un peu de glace et découvrir le niveau du mercure. L'autre manchon JJ, qui

devait être porté à une température élevée, était fabriqué en cuivre battu, épais et boulonné. Il y avait à la base deux prolongements K, K qui enveloppaient le tube T, et un fond en cuivre fixé par des boulons à vis. Avant de placer ce fond, on remplissait avec du mastic de vitrier l'intervalle compris entre le T et les prolongements du manchon, puis on serrait les boulons, ce qui comprimait le mastic et rendait la fermeture hermétique. Le couvercle, également boulonné, était percé de trois trous, l'un central pour laisser passer le tube A, et les deux autres latéraux pour introduire des thermomètres à l'intérieur. Enfin ce manchon était rempli d'huile et, pour la chauffer, on avait maçonné tout autour un fourneau que la figure représente en coupe verticale.

Quand on voulait faire une observation, on emplissait de glace pilée le cylindre D, et l'on chauffait le manchon J. On avait soin, pendant tout le temps que la température montait, de maintenir le niveau du liquide au-dessous du couvercle dans la branche A. Quand on approchait du point où l'on voulait observer, on fermait les issues du fourneau et la température atteignait un maximum qui se maintenait pendant quelques instants. A ce moment, qu'il fallait savoir saisir, on ajoutait dans le tube C assez de mercure, préalablement refroidi à zéro, pour soulever le sommet de la colonne chaude A jusque au-dessus du couvercle; on ouvrait la porte du manchon D, on enlevait la glace qui cachait le mercure, et alors on observait, d'une part les hauteurs, et de l'autre la température.

Les hauteurs se mesuraient au moyen du cathétomètre qui avait été précisément inventé à cette occasion. On visait les sommets du mercure, d'abord dans le tube chaud, ensuite dans la branche refroidie, et la course de l'instrument donnait $H_t - H_0$. Ensuite on mesurait la distance de ce dernier sommet à l'axe du tube B, ce qui faisait connaître H_0, et l'on pouvait calculer le quotient $\frac{H_t - H_0}{H_0}$, qui est égal à la dilatation Δ_t.

La température était donnée par deux thermomètres, dont les réservoirs occupaient presque toute la hauteur du manchon, et qui indiquaient la température moyenne de l'huile. De ces deux appareils, l'un E était un thermomètre à poids, l'autre GH

un thermomètre à air. Mais c'est des indications de ce dernier que Dulong et Petit se servirent exclusivement pour le calcul des expériences, après avoir remarqué qu'à de hautes températures les indications des deux instruments n'étaient pas concordantes. C'est la première fois que l'on a pris l'air comme substance thermométrique type à l'exclusion du mercure.

Telle fut, dans ses principaux détails, la méthode employée par Dulong et Petit. Ils ont d'abord fait plusieurs expériences dans le voisinage de 100°, et ils ont obtenu, en divisant la dilatation totale par le nombre de degrés du thermomètre à air, le coefficient moyen $\alpha = \frac{\Delta_t}{t}$ de la dilatation entre zéro et 100°. Ils ont opéré ensuite à des températures voisines de 200°, puis enfin de 300°, et ils ont calculé de même le coefficient moyen entre zéro et ces températures, données toujours par le thermomètre à air [1]. Voici les résultats qu'ils ont trouvés :

Thermomètre à air.	Thermomètre [2] à poids.	Coefficient moyen $\frac{\Delta_t}{t} = \alpha$. Max.	Min.	Moyenne.
0	0	»	»	»
100	100	$\frac{1}{5547}$	$\frac{1}{5552}$	$\frac{1}{5550}$
200	204,61	$\frac{1}{5419}$	$\frac{1}{5431}$	$\frac{1}{5425}$
300	314,15	$\frac{1}{5289}$	$\frac{1}{5309}$	$\frac{1}{5300}$

On peut remarquer que les coefficients moyens déduits d'expériences faites à des températures croissantes augmentent d'une manière sensible. Ce résultat est capital. Mais les expé-

[1] Il est bien évident que si Dulong et Petit avaient pris le thermomètre à mercure pour déterminer les températures, ils n'auraient fait que comparer la dilatation absolue du mercure, objet des expériences actuelles, à sa dilatation apparente qui sert à définir les températures, quand on prend le thermomètre à mercure comme thermomètre type. Ils auraient trouvé des valeurs de α sensiblement invariables.

[2] Températures calculées en supposant la dilatation du mercure régulière, conformément aux définitions.

riences de Dulong et Petit ne sont ni assez nombreuses ni assez rapprochées pour nous faire découvrir la loi continue de ces variations. De plus ces expériences sont sujettes à quelques critiques. On n'avait pas pris de précaution spéciale pour établir l'égalité de température entre les diverses couches du bain d'huile, et l'on objecte qu'il peut y avoir une différence, bien petite il est vrai, entre la moyenne des températures autour du réservoir du thermomètre et autour du tube A. De plus, quand ces expériences ont été exécutées, on ne savait pas dessécher exactement l'air des thermomètres, et l'on employait pour valeur du coefficient de dilatation de l'air le nombre 0,00375 obtenu par Gay-Lussac dans des conditions analogues, mais mal déterminées, de dessiccation imparfaite. Enfin la manière dont on établissait l'invariabilité de la température du bain d'huile avait l'inconvénient grave d'exiger une assez grande rapidité dans les mesures.

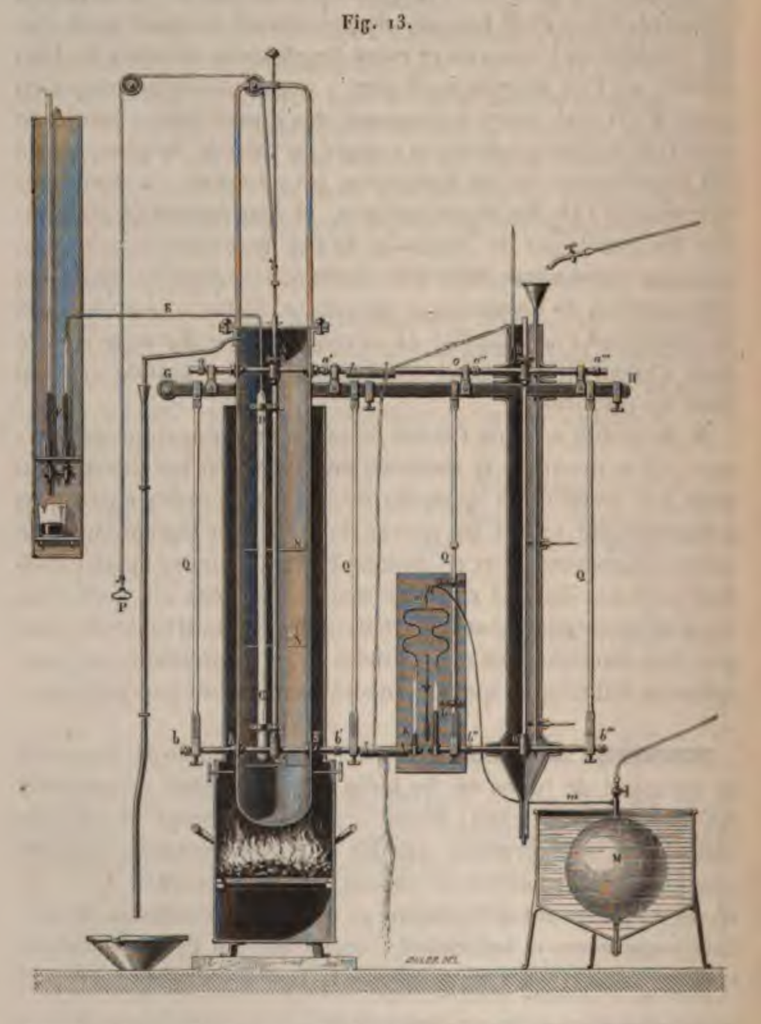
M. Regnault a repris l'étude de la dilatation absolue du mercure : il a conservé la méthode employée par ses devanciers, mais il a modifié les appareils de manière à éviter à peu près complétement toutes les causes d'erreur. La concordance de ses résultats avec ceux de Dulong et Petit montre quel excellent parti ces habiles expérimentateurs avaient su tirer d'un appareil nécessairement imparfait, comme le sont toujours ceux que l'on emploie quand on étudie pour la première fois une question difficile, et qui n'a encore été résolue par personne.

EXPÉRIENCES DE M. REGNAULT (1). — L'appareil de M. Regnault se compose de tubes en fer forés (*fig.* 13). Deux d'entre eux AA', BB' sont verticaux; ils ont $1^m,50$ de longueur et 10^{mm} de diamètre et sont terminés par des godets de même métal qui sont eux-mêmes forés et se vissent sur les extrémités A, A', B, B'. Deux autres tubes horizontaux AB, A'B', réunissant les godets supérieurs et inférieurs, complètent un cadre rectangulaire de canaux en communication. Les deux tubes verticaux

(1) Regnault, *Relation des expériences entreprises pour déterminer les principales lois et données numériques qui entrent dans le calcul des machines à vapeur*, t. Ier, p. 271, Paris, 1847, ou *Mémoires de l'Académie*, t. XXI.

sont continués par deux autres qui s'élèvent un peu au-dessus des godets supérieurs, restent toujours ouverts et servent à

Fig. 13.



introduire le mercure. Les deux conduits horizontaux sont prolongés eux-mêmes à l'extérieur du cadre par des tiges de fer pleines Aa, Ba''', A$'b$, B$'b'''$.

Un manchon de tôle galvanisée enveloppait BB′ et servait à le maintenir à une température basse et constante; il recevait à cet effet un filet d'eau qui descendait jusqu'à son extrémité inférieure et s'écoulait en débordant par le haut après avoir remonté dans l'intérieur; une portion de cette eau coulant sur des cordes venait refroidir également les deux tubes horizontaux supérieur et inférieur, et des thermomètres accusaient la température du manchon. L'autre tube AA′ était entouré lui-même d'une longue chaudière percée de trous qui laissaient passer les branches horizontales à travers des écrous lutés au minium. Cette chaudière était tout entière contenue dans la cheminée du fourneau qui servait à l'échauffer; elle était pleine d'huile, dont on rendait la température uniforme par des agitateurs N, N, et cette température se mesurait par un thermomètre à air CDE, dont le long réservoir prenait exactement la température moyenne de l'huile.

Il fallait soutenir cet appareil et faire en sorte que les tubes AB, A′B′ fussent toujours horizontaux, et, pour y parvenir, M. Regnault fit supporter le tout, manchons et tubes, par une barre de fer horizontale GH, mobile autour d'une charnière G et appuyée sur des vis qui étaient placées l'une en son milieu, l'autre à son extrémité H. Le tube AB reposait sur elle par quatre étriers; il portait quatre repères a, a', a'', a''', constitués par des lignes croisées tracées sur l'axe même du tube; on les observait au cathétomètre et on les plaçait horizontalement en réglant convenablement la grosse barre. En outre, quatre tirants de fer Q, Q, Q, Q, descendant verticalement de la barre GH, venaient embrasser dans des étriers inférieurs le tube $bb'b''b'''$, et des vis d'appui, qu'on pouvait soulever ou abaisser, permettaient de placer horizontalement deux repères b, b' d'une part et deux autres b'', b''' de l'autre. Ces repères indiquaient l'axe des tubes inférieurs, comme les précédents marquaient celui du tube supérieur.

Il nous reste à dire comment on peut mesurer les hauteurs des deux colonnes de mercure dont les pressions se font équilibre, et ici M. Regnault emploie deux méthodes différentes, destinées à se contrôler mutuellement. Dans la première, le tube inférieur A′B′ est interrompu vers son milieu et les deux

parties séparées par cette interruption se raccordent avec deux tubes de verre K et L, ouverts à leur sommet, réunis dans un conduit unique *mm* et mis en communication avec un ballon M rempli d'air que l'on comprime, et enveloppé d'eau afin de conserver la même température et la même pression. Il y a de plus au milieu du tube supérieur AB un petit trou *o* par lequel la pression atmosphérique s'exerce dans l'appareil. Alors, en comprimant peu à peu l'air dans le ballon M, le mercure s'abaisse dans les tubes K et L, il monte dans les colonnes verticales AA', BB' et vient affleurer à l'ouverture *o*. Aussitôt qu'il est arrivé à ce point, on cesse d'augmenter la pression, qui alors fait équilibre à l'atmosphère et aux deux colonnes de mercure soulevées au-dessus des niveaux K et L.

Supposons maintenant que l'on ait atteint la température à laquelle on veut faire une observation; on la maintient constante en fermant les issues du fourneau. Alors un aide agite l'huile, un second vise les repères au cathétomètre et un troisième les règle horizontalement. Puis, ces opérations préliminaires terminées, chaque observateur enregistre, le premier l'état du thermomètre à air, le deuxième la température du manchon froid, le troisième les hauteurs h' et h des sommets K et L au-dessus des repères bb' et $b''b'''$, le quatrième les hauteurs totales H' et H des colonnes de mercure chaudes et froides depuis les repères b, b' et b'', b''' jusqu'aux repères a, a''. On peut ensuite calculer la dilatation de la manière suivante.

La pression exercée par le mercure en K est égale à la différence des pressions transmises par les colonnes H' et h' qui sont à T et à t degrés. En réduisant à zéro les longueurs des deux colonnes, cette pression s'exprime par

$$\frac{H'}{1+\Delta_T} - \frac{h'}{1+\Delta_t}.$$

La pression exercée en L se représente de même par

$$\frac{H}{1+\Delta_t} - \frac{h}{1+\Delta_t};$$

et comme ces deux pressions sont égales entre elles, puis-

qu'elles font équilibre à l'élasticité de l'air du vase M, on écrit

$$\frac{H'}{1+\Delta_T} - \frac{h'}{1+\Delta_t} = \frac{H}{1+\Delta_t} - \frac{h}{1+\Delta_t},$$

d'où

$$1+\Delta_T = (1+\Delta_t)\frac{H'}{H+h'-h}.$$

On ne connaît pas Δ_t; mais, comme t est une température peu élevée et que le terme $1+\Delta_t$ est très-voisin de l'unité, on peut calculer Δ_T par la méthode des approximations successives, en négligeant d'abord Δ_t, ou prendre pour Δ_t la valeur déjà trouvée par les expériences de Dulong et Petit.

Après ces premières expériences, M. Regnault modifia son appareil pour le transformer en un vase communiquant, analogue à celui qu'avaient adopté Dulong et Petit. Il réunit par un tube de fer flexible les deux parties du canal A'B'; il coupa le conduit supérieur AB en deux; il adapta aux deux tronçons deux tubes de verre verticaux semblables à ceux qui étaient précédemment en K et L au bas de l'appareil, et il les laissa ouverts dans l'atmosphère. Alors le mercure montait dans ces tubes jusqu'à des hauteurs h' et h au-dessus de la ligne aa'' des repères, et les deux colonnes qui se faisaient équilibre se composaient : 1° dans le tube AA', de H' à T° et de h' à t°; 2° dans le tube BB', de H et de h à la température de t°. En réduisant ces longueurs à zéro et faisant la somme, on a :

1° Dans le tube AA',

$$\frac{H'}{1+\Delta_T} + \frac{h'}{1+\Delta_t};$$

2° Dans le tube BB',

$$\frac{H}{1+\Delta_t} + \frac{h}{1+\Delta_t}.$$

On écrit que ces pressions sont égales, et l'on obtient

$$1+\Delta_T = (1+\Delta_t)\frac{H'}{H+h-h'}.$$

Quatre séries d'expériences, comprenant environ cent trente

observations, furent exécutées à des températures comprises entre 25 et 350°, par l'une ou l'autre des méthodes que nous venons d'exposer. Comme il fallait ensuite grouper tous ces résultats et chercher la loi de progression continue que suivent les valeurs de la dilatation, on les a figurées par les ordonnées d'une courbe en prenant pour abscisses les températures correspondantes; et, pour donner à cette image graphique autant de précision qu'en avaient les mesures expérimentales, M. Regnault l'a gravée sur une planche de cuivre avec les minutieuses précautions que nous allons décrire.

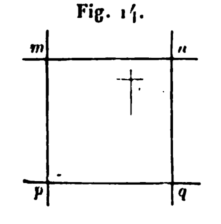
La planche, préparée comme pour les gravures en taille-douce, était carrée et avait $0^m,85$ de côté. On traça d'abord sur les deux bords contigus deux des côtés d'un cadre rigoureusement perpendiculaires entre eux; ensuite, au moyen d'une machine à diviser, on marqua 100 divisions équidistantes sur chaque côté. A partir des deux points 100, on exécuta une division semblable sur les deux autres bords de la planche, et les centièmes divisions se sont rencontrées en un point qu'il a suffi de joindre aux deux extrémités des lignes déjà tracées pour avoir un carré exact. On joignit ensuite les divisions homologues opposées par des droites, ce qui décomposa le carré total en 10000 petits carrés égaux entre eux. Cette espèce de canevas fut vérifiée après coup et trouvée très-régulière.

On construisit ensuite la courbe des dilatations. Chaque unité de température fut représentée par une division de l'abscisse; et, comme les dilatations sont des fractions décimales toujours très-petites, les millièmes furent figurés par une division des ordonnées.

Supposons, par exemple, qu'une observation ait été faite à 60°,53 et que l'on ait trouvé la dilatation 0,01091; le point que l'on veut construire sera compris entre la 60e et la 61e ligne verticale, et entre la 10e et la 11e ligne horizontale. Il tombera dans l'un des carrés de la planche que nous figurons en *mnpq* (*fig.* 14); il sera en S à $\frac{53}{100}pq$ de distance au delà de *mp*, et à $\frac{91}{100}mp$ au-dessus de *pq*. Pour tracer ce point, on emploie une petite machine à diviser qui repose sur une base en plomb et

que l'on peut placer sur la planche. On met la vis parallèle à pq et le burin en coïncidence avec mp; puis, en tournant la vis micrométrique, on fait marcher ce burin de $\frac{53}{100}pq$ et l'on trace une ligne verticale sur laquelle sera le point S. Ensuite on place la petite machine parallèlement à mp et le burin en contact avec la ligne pq; on le fait avancer de $\frac{91}{100}pm$, et l'on trace une ligne horizontale qui doit aussi contenir S. L'intersection des deux traits détermine le point que l'on voulait construire.

Fig. 14.



On marque d'abord tous les points correspondant à des températures comprises entre zéro et 100, ce qui occupe toute l'étendue des abscisses. Pour construire la courbe entre 100 et 200, on revient à l'origine des abscisses que l'on suppose égale à 100; alors les divisions marquées 20, 30, ... représentent les températures 120, 130, ..., et l'on obtient une seconde courbe qui continuerait la première si le canevas était prolongé. On fait de même entre 200 et 300, entre 300 et 350, et l'on construit séparément ainsi chacune des parties de la courbe.

En examinant ensuite la série des points tracés avec tous ces soins, on reconnaît, comme on devait aisément s'y attendre, qu'ils ne forment pas une ligne absolument continue. Ils sont disposés en une espèce de constellation dessinant la forme générale d'une ligne dont ils s'écartent très-peu, et dont on peut dessiner la trace moyenne en se laissant guider par le sentiment de la continuité. M. Regnault marqua lui-même cette courbe et fit ensuite achever la gravure par un artiste qui donna au trait l'épaisseur et la profondeur convenables pour le tirage des épreuves. On a pu remarquer que les points construits graphiquement d'après les données des expériences sont toujours peu éloignés du trait définitif, qu'ils sont placés les uns au-dessus, les autres au-dessous, et qu'en donnant à la ligne une position moyenne et une courbure parfaitement régulière, on a dû vraisemblablement corriger en partie les erreurs individuelles des observations.

Cette courbe remplace maintenant les expériences et résume

toutes les observations; elle fait plus encore, car les mesures avaient été faites à des températures discontinues t, t', t'', et le tracé graphique, en les liant l'une à l'autre, représente la loi de leur continuité. Il suffit donc maintenant de mesurer une ordonnée quelconque pour avoir la valeur de la dilatation à la température correspondante. Ce n'est point encore là cependant que nous allons nous arrêter; après avoir tracé cette courbe, nous devons en chercher l'équation empirique, afin de n'avoir plus qu'une formule numérique pour exprimer la loi que nous cherchons.

Si le coefficient de dilatation était une quantité constante α, la dilatation s'exprimerait par αt, et l'équation de la courbe serait $\Delta_t = \alpha t$; elle représenterait une ligne droite. Mais les expériences montrent que cela n'a pas lieu, que la ligne qui vient d'être construite est courbe et qu'elle tourne sa convexité vers l'axe horizontal. Il faut alors essayer une formule à deux termes,

$$\Delta_t = at + bt^2.$$

On a déterminé a et b au moyen de deux points particuliers, puis on a calculé les valeurs de Δ_t relatives à d'autres températures, et l'on a comparé les résultats de ce calcul aux ordonnées mesurées sur la courbe. On a constaté par là que la courbe est exactement représentée par l'équation précédente, et par suite que celle-ci résume toutes les valeurs de la dilatation et qu'elle en exprime la loi empirique. Les logarithmes des constantes a et b sont (1)

$$\log a = \bar{4},2528690,$$
$$\log b = \bar{8},4019441.$$

Si l'on veut maintenant avoir les coefficients moyens de la dilatation entre zéro et une température t quelconque, il fau-

(1) La formule donnée par M. Regnault pour représenter la dilatation moyenne du mercure a été à l'étranger l'objet de longues discussions, qui n'ont été le point de départ d'aucune expérience nouvelle, et n'ont pas fait avancer la question d'un pas. M. Bosscha (*Ann. de Poggendorff*, Ergängungsband V) a admis que le mercure se dilate de la même fraction de son volume actuel pour

dra diviser Δ_t par t, et l'on aura

$$\frac{\Delta_t}{t} = \alpha = a + bt.$$

On voit que le coefficient moyen k augmente avec la tempé rature. A 100°, 200° et 300°, les valeurs fournies par cette formule sont, pour ainsi dire, égales à celles que Dulong et Petit avaient précédemment trouvées.

Le coefficient vrai α' (¹) aura pour expression

$$\alpha' = a + 2bt.$$

---

une élévation de température de 1°, quelle que soit cette température. On aurait donc

$$V_t = V_0 e^{\mu t},$$

μ étant une constante à laquelle M. Bosscha attribue la valeur 0,0001 8077.

Sans insister sur ce que l'hypothèse de M. Bosscha a d'improbable, il est à remarquer qu'avec la valeur de μ qu'il propose sa formule revient à un développement en série, dans lequel les coefficients des puissances supérieures de t sont sans influence sur le calcul, dans les limites des observations.

Il serait donc plus naturel d'appliquer aux observations de M. Regnault une formule à trois termes

$$\Delta_t = at + bt^2 + ct^3,$$

sans s'embarrasser d'une relation entre les coefficients, établie *a priori*. C'est ce qui a été proposé d'abord par M. Recknagel (*Ann. de Poggendorff*, t. CXXIII) et exécuté par M. Wüllner (*Lehrbuch der experimental Physik*, t. III, p. 66). M. Wüllner donne pour valeurs des coefficients

$$\log a = \bar{4},2580814,$$
$$\log b = \bar{8},0627391,$$
$$\log c = \overline{11},3260852.$$

Plus récemment encore, M. Mendeleeff (*Journal de la Société de Physique de Saint-Pétersbourg*, t. VII, *et Journal de Physique théorique et appliquée*, t. V, p. 259) est revenu à la formule à deux termes, et donne aux coefficients les valeurs

$$a = 0,0001801,$$
$$b = 0,00000002,$$

extrêmement voisines de celle de M. Regnault; les résultats du calcul de M. Mendeleeff ne diffèrent pas des nombres fournis par l'expérience de plus de 0,00003 de leurs valeurs.

(¹) *Voir* Chapitre Iᵉʳ, p. 13.

Ce coefficient représente la tangente de l'angle que la courbe fait en chaque point avec l'axe horizontal.

Tableau des dilatations du mercure, d'après M. Regnault.

TEMPÉRATURE du thermomètre à air.	DILATATION de 0 à $t°$. Δ_t	COEFFICIENT moyen de 0 à t. α	COEFFICIENT vrai à $t°$. α'_t	TEMPÉRATURE déduite de la dilatation du mercure. θ
o 0	0,000000	0,00000000	0,00017905	o 0,000
20	0,003590	0,00017951	0,00018001	19,976
40	0,007201	0,00018002	0,00018102	39,668
60	0,010831	0,00018052	0,00018203	59,615
80	0,014482	0,00018102	0,00018304	79,777
100	0,018153	0,00018153	0,00018305	100,000
120	0,021844	0,00018203	0,00018505	120,333
140	0,025555	0,00018254	0,00018606	140,776
160	0,029287	0,00018304	0,00018707	161,334
180	0,033039	0,00018355	0,00018808	182,003
200	0,036811	0,00018405	0,00018909	202,782
220	0,040603	0,00018456	0,00019010	223,671
240	0,044415	0,00018506	0,00019111	244,670
260	0,048247	0,00018557	0,00019212	265,780
280	0,052100	0,00018607	0,00019313	287,005
300	0,055973	0,00018658	0,00019413	308,340
320	0,059866	0,00018708	0,00019515	329,786
340	0,063778	0,00018758	0,00019616	351,336
360	0,065743	0,00018784	0,00019666	362,160

Dans le tableau ci-dessus, on a calculé, au moyen des équations précédentes, d'abord la dilatation Δ_t, ensuite le coefficient moyen α, puis le coefficient vrai α'_t; enfin on a inscrit dans une dernière colonne les températures que l'on obtiendrait avec un thermomètre fondé sur la dilatation absolue du mercure. Ce thermomètre devrait marquer zéro et 100 aux températures de la fusion de la glace et de l'ébullition de l'eau; on diviserait en 100 parties égales la dilatation totale Δ_{100}, et l'on conviendrait de définir *degré* tout accroissement de température produisant une augmentation de volume égale à $\frac{\Delta_{100}}{100}$. Si, à une

température t, indiquée par le thermomètre à air, la dilatation du mercure est Δ_t, le nombre de degrés indiqués par le thermomètre fondé sur la dilatation absolue du mercure sera le quotient de Δ_t par $\frac{\Delta_{100}}{100}$, et l'on aura

$$\theta = 100 \frac{\Delta_t}{\Delta_{100}}.$$

Ce sont ces températures θ que l'on a écrites dans la troisième colonne.

De 0° à 100° le coefficient α est très-sensiblement constant, et sa valeur pour 50°, 0,0018027, peut se mettre sous la forme $\frac{1}{5547}$. Dulong et Petit admettaient $\frac{1}{5550}$.

DILATATION DES ENVELOPPES DE VERRE. — Pour étudier la dilatation d'une enveloppe de verre, on peut lui donner la forme d'un thermomètre à tige ou d'un thermomètre à poids. On y introduit du mercure, et l'on opère comme si l'on voulait déterminer le coefficient thermométrique, ainsi qu'il a été expliqué plus haut (¹), en portant successivement l'appareil à diverses températures, qu'on mesure à l'aide du thermomètre à air. On trouve des valeurs de D_t variables : chacune d'elles représente le coefficient moyen de dilatation apparente du mercure entre les limites de température où l'on a opéré pour la déterminer. On pourra, si l'on veut, exprimer la dilatation apparente D_t, comptée à partir de zéro, par une formule empirique à deux termes, analogue à celle qui nous a servi pour la dilatation absolue Δ_t.

La dilatation de l'enveloppe C_t a pour valeur

$$C_t = \Delta_t - D_t.$$

Elle est aussi exprimée par une formule à deux termes. On se borne souvent à déterminer quatre ou cinq valeurs particulières de C_t.

DILATATION ABSOLUE DES LIQUIDES. — EXPÉRIENCES DE M. IS. PIERRE. — On peut employer pour cette étude deux procédés qui sont généraux et précis.

(¹) *Voir* p. 15 et 26.

I. On construit un thermomètre à poids que l'on remplit d'abord de mercure et que l'on porte de zéro à t°, afin de déterminer par la méthode précédente la dilatation C_t du verre spécial dont il est formé. Puis, une fois cette donnée acquise, on le vide et on le remplit avec le liquide dont on veut trouver la dilatation absolue. On opère exactement comme on l'a fait pour le mercure, c'est-à-dire que l'on pèse la quantité P de liquide contenu à zéro dans le tube; qu'on le chauffe ensuite jusqu'à t° dans une enceinte, convenablement disposée, auprès d'un thermomètre étalon mesurant la température t; que l'on recueille et qu'on pèse enfin le liquide expulsé dont le poids est p. On calcule ensuite la dilatation Δ_t par la formule connue

$$\frac{P}{P-p}=\frac{1+\Delta_t}{1+C_t}.$$

On répète l'opération à diverses températures t, t', t'', ..., ce qui donne diverses valeurs de Δ_t que l'on cherche à lier ensuite par la formule à trois termes

$$\Delta_t = at + bt^2 + ct^3.$$

Toutefois, si le thermomètre à poids est d'un emploi facile et sûr quand on opère sur le mercure, il est loin d'offrir les mêmes garanties quand on étudie d'autres liquides. Comme leur densité est beaucoup plus faible, les poids P et p sont beaucoup plus petits; et, comme ils sont plus ou moins volatils, la portion expulsée par la dilatation s'évapore en partie pendant l'opération et ne se retrouve pas en totalité dans le vase à déversement. Pour ces diverses raisons, il vaut mieux se servir du thermomètre à tige.

II. On prépare un gros thermomètre, et l'on détermine à la manière ordinaire le volume du réservoir et d'une division de la tige. On étudie la dilatation du verre dont l'appareil est formé en y introduisant du mercure que l'on élève à diverses températures; enfin on remplace le mercure par le liquide dont on veut connaître la dilatation. Celui-ci, bien purgé d'air, occupe à zéro un volume connu; on porte le thermomètre à diverses températures que l'on mesure, soit à l'aide d'un thermomètre à air, ou d'un thermomètre étalon comparé au thermomètre à

air, et on lit les volumes apparents occupés par le liquide. Il ne reste qu'à ajouter à la dilatation apparente observée la dilatation de l'enveloppe, et l'on connaîtra les volumes réels occupés par le liquide aux diverses températures.

Telle est, en principe, la méthode la plus simple et la plus précise que l'on puisse employer. Indiquée d'abord par de Luc [1], commentée et perfectionnée par Biot [2], elle a reçu de M. Is. Pierre [3] de nouveaux développements. Voici comment a opéré ce savant :

Le thermomètre à liquide L (*fig.* 15) est placé auprès d'un thermomètre à mercure M, de mêmes dimensions, dans un vase cylindrique, échauffé directement sur un fourneau, et dans lequel se meut un agitateur. Comme il serait difficile, quand on opère à une température élevée, de maintenir constante la température d'une masse de liquide, baignant à la fois les réservoirs et les tiges des thermomètres, M. Is. Pierre fait plonger les réservoirs seuls dans le bain; les tiges sont entourées d'un manchon dans lequel circule un courant d'eau froide et où l'on a placé deux petits thermomètres, l'un m à mercure, l'autre l à liquide, qui permettront, ainsi qu'on va le voir, d'opérer les corrections exigées par ce nouveau mode d'observation.

Correction de la température T *du bain.* — Soit T' le nombre de degrés lu sur le thermomètre M. Pour avoir la vraie température du bain, on remarquera que n divisions de la tige plongent dans l'eau à la température t indiquée par le thermomètre m, et que l'instrument marquerait T si ces n divisions étaient échauffées de t à T. Or la dilatation apparente du mercure qu'elles contiennent est, en désignant par d le coefficient de dilatation apparente qui est connu, et aux quantités près du second ordre de grandeur, $n(T - t)d$; on a donc

$$T = T' + n(T - t)d. \tag{1}$$

La correction que nous effectuons ici devra être employée

(1) De Luc, *Recherches sur les modifications de l'atmosphère*, t. II, p. 124 et suiv.

(2) Biot, *Traité de Physique*, t. Ier.

(3) I. Pierre, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 325; XIX, 193; XX, 5; XXI, 336; XXXI, 118; XXXIII, 199.

dans toutes les expériences de précision, quand la tige du thermomètre ne plongera pas dans le bain dont on veut déterminer la température.

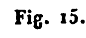
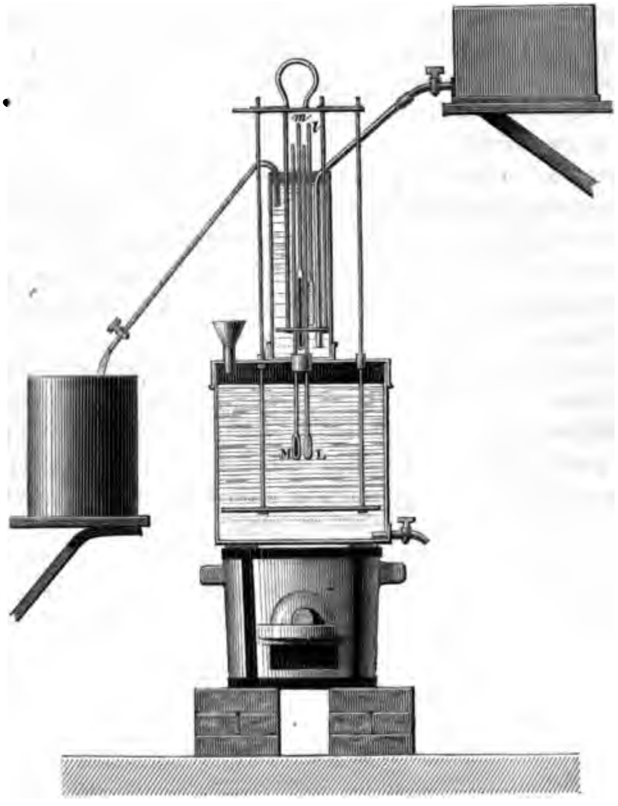


Fig. 15.



Correction de l'indication du thermomètre à liquide. — Soit V_0 le volume du réservoir, v le volume d'une division de la tige, D_T la dilatation apparente de l'unité de volume du liquide de zéro à T; si le thermomètre L était tout entier plongé dans le bain, on aurait, en appelant n' le nombre de divisions occupées par le liquide dans la tige,

$$D_T = n' \frac{v}{V}.$$

Mais n'' divisions se trouvent à la température t, et subiraient en passant de t à T une dilatation apparente

$$n''v(D_T - D_t);$$

et par suite la dilatation apparente totale correspondant au volume V serait

$$n'v + n''v(D_T - D_t).$$

La dilatation apparente D_T de l'unité de volume est donc enfin

$$(2) \qquad D_T = n'\frac{v}{V} + n''\frac{v}{V}(D_T - D_t),$$

formule exacte au même degré d'approximation que la formule (1) et dont le second membre ne renferme que des quantités connues, puisque D_t est donné directement par la lecture du thermomètre l. En ajoutant à D_T la valeur C_T correspondante de la dilatation de l'enveloppe du thermomètre L, on aura les valeurs de la dilatation absolue Δ_T (¹).

C'est ainsi que M. Is. Pierre a étudié diverses substances bien définies qu'il avait préparées lui-même, et qu'il analysa afin d'en constater la pureté. Voici quelques-uns de ses résultats :

(¹) M. Is. Pierre exprime directement Δ_T en écrivant que le volume du contenant est égal au volume du contenu. Mais il conserve dans la formule définitive des quantités de deuxième ordre de grandeur qui n'influent pas sur les résultats; en les négligeant, on retombe sur la formule (2).

Dilatation de quelques liquides (¹)

$$\Delta_t = at + bt^2 + ct^3.$$

	a	*b*	*c*
Brome	0,001 038 186 255	0,000 001 711 380 853	0,000 000 005 447 118
Acide sulfureux	0,001 496 377 527	0,000 022 337 479 463	0,000 000 495 759 153
Protochlor. de phosphore	0,001 128 618 932	0,000 000 872 880 045	0,000 017 923 565 000
Bromure de phosphore	0,000 847 204 934	0,000 000 436 718 628	0,000 000 002 527 555
Bichlorure d'étain	0,001 130 800 769	0,000 000 911 710 706	0,000 000 007 579 789
Alcool	0,001 048 630 106	0,000 001 750 960 620	0,000 000 001 345 183
Éther	0,001 513 244 795	0,000 002 359 182 881	0,000 000 040 051 240
Esprit-de-bois	0,001 185 519 707	0,000 001 564 932 615	0,000 000 009 111 344
Sulfure de carbone	0,001 139 803 833	0,000 001 370 651 328	0,000 000 019 122 546
Liqueur des Hollandais	0,001 118 932 379	0,000 001 046 861 382	0,000 000 010 341 738
Aldéhyde	0,001 513 244 795	0,000 002 359 182 881	0,000 000 040 051 240
Chloroforme	0.001 107 145 896	0,000 004 664 734 417	0,000 000 017 432 753

Des recherches analogues ont été exécutées par Kopp (²) et sont demeurées classiques, comme celles de M. Is. Pierre. Les formules de dilatation données par ces savants sont applicables entre zéro et le point d'ébullition des liquides étudiés.

Dilatation des liquides surchauffés. — Puisque le coefficient vrai de dilatation augmente avec la température pour tous les liquides connus, il prend sa plus grande valeur possible quand on atteint l'ébullition; et, si on la dépasse, les corps changent brusquement d'état, et ils éprouvent une dilatation subite et énorme en se transformant en vapeur. Mais on sait qu'en augmentant la pression on empêche les corps de bouillir, et il était intéressant de chercher ce que devient la dilatation

(¹) On peut reprocher à M. Is. Pierre d'avoir conservé dans ses formules au moins trois décimales dont l'exactitude ne saurait être garantie par l'expérience; toutefois, nous avons voulu conserver les nombres tels qu'ils sont fournis sur les Mémoires originaux.

(²) Kopp, *Ann. de Pogg.*, t. LXXII, et *Ann. de Liebig*, t. XCIII, XCIV, XCV et XCVIII.

dans ces liquides forcés. Or Thilorier ([1]) avait annoncé que l'acide carbonique maintenu liquide se dilate entre zéro et + 30°, de la moitié de son volume à zéro, ce qui prouverait une dilatation quatre fois plus grande que celle de l'air. En 1859, Drion ([2]) a confirmé et étendu cette observation en étudiant l'éther chlorhydrique, l'acide sulfureux et l'acide hypoazotique comprimés. Ces corps se comportent comme tous les liquides au-dessous de leur point ordinaire d'ébullition; mais, au delà de ce terme, leur dilatation de degré en degré augmente très-rapidement, égalant d'abord et dépassant ensuite de beaucoup celle des gaz. Voici les résultats de M. Drion :

Coefficients réels de dilatation.

TEMPÉRATURES.	ÉTHER CHLORHYDRIQUE.	ACIDE SULFUREUX.	ACIDE HYPOAZOTIQUE.
0°	0,00148	0,00173	0,00145
10	0,00159	0,00188	0,00152
30	0,00181	0,00219	0,00171
50	0,00205	0,00259	0,00202
70	0,00239	0,00318	0,00248
90	0,00291	0,00415	0,00308
110	0,00369	0,00592	"
130	0,00503	0,00957	"

Le coefficient de dilatation de l'air est 0,00366; l'éther chlorhydrique liquide l'atteint vers 110°, l'acide sulfureux vers 80°, l'acide hypoazotique au delà de 90°, peut-être vers 105°.

M. Hirn ([3]) a obtenu des résultats analogues en étudiant, à des températures très-élevées et sous une pression constante équivalente à 11m,25 de mercure, la dilatation de quelques li-

([1]) Thilorier, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LX, p. 427.

([2]) Drion, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 5.

([3]) Hirn, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. X, p. 32. — M. Hirn a toujours opéré sur des quantités de matière très-considérables, et sa méthode diffère entièrement de celles de MM. Pierre et Kopp : c'est une modification de la méthode du thermomètre à poids, dont la description détaillée nous entraînerait trop loin.

riences deux observations faites à t_1 et t_2 degrés, et l'on écrit

$$\frac{l'_1}{l} = 1 + kt_1 + k't_1^2, \quad \frac{l'_2}{l} = 1 + kt_2 + k't_2^2.$$

Ce sont deux équations dans lesquelles on connaît les longueurs l, l'_1, l'_2 qui ont été mesurées aux températures également connues 0, t_1, t_2; en les résolvant par rapport à k et k', on a trouvé les valeurs suivantes de ces coefficients :

$$k = 0,000001960, \quad k' = 0,0000000125.$$

Pour être bien assuré que la formule adoptée est exacte, Hällström a remplacé k et k' par les valeurs précédentes dans l'équation (1); il a comparé les valeurs de l' qu'elle donne à toutes celles qu'il avait trouvées par l'expérience, et, dans cette vérification *a posteriori*, il a constaté une concordance parfaite entre la formule et les mesures.

La loi de la dilatation linéaire de ce verre étant ainsi déterminée, on en déduit sa dilatation cubique en admettant que la règle est homogène et qu'elle reste semblable à elle-même à toute température, ce qui donne

$$(2) \qquad \frac{V_t}{V_0} = \frac{l'^3}{l^3} = (1 + kt + k't^2)^3.$$

Hällström va ensuite plus loin : il accepte cette formule avec les mêmes valeurs de k et de k' pour représenter non-seulement la dilatation de la règle qu'il vient d'étudier, mais encore celle d'une sphère creuse qui était formée avec le même verre. Cette extension n'est pas légitime, car on sait aujourd'hui que deux échantillons provenant d'une même coulée de verre ne sont point entièrement identiques. Il eût donc mieux valu que Hällström mesurât directement la dilatation de la sphère qu'il devait employer; mais cette cause d'erreur ne saurait être très-grave. C'est d'ailleurs la seule qu'on puisse signaler dans ce travail, et tout ce qui va suivre sera parfaitement rigoureux.

II. On emploie maintenant une sphère formée du même verre que celui qui vient d'être étudié. On verse dans son intérieur, qui est creux, assez de sable pour la rendre un peu plus lourde qu'un égal volume d'eau, on la ferme à la lampe,

on la suspend par un fil métallique très-fin au plateau d'une balance sensible et on l'équilibre dans l'air avec de la grenaille de plomb. On dispose ensuite au-dessous de la sphère un vase plein d'eau que l'on peut chauffer ou refroidir, que l'on agite pour la rendre homogène et dont on mesure la température à chaque instant par un thermomètre à mercure bien vérifié et très-sensible. Alors on plonge la sphère dans le liquide; elle y perd de son poids; mais on rétablit l'équilibre en mettant dans le plateau qui la supporte des poids notés qui mesurent le poids P_t d'un volume d'eau égal à celui de la sphère plongée. On dresse le tableau de tous les résultats obtenus à des températures variant depuis zéro jusqu'à 30°.

Naturellement cette perte de poids varie quand la température de l'eau augmente ou diminue, ce qui provient à la fois du changement de volume que la sphère éprouve et du changement de densité que l'eau subit, car on a $P_t = V_t d_t$, en désignant par V_t le volume de la sphère et par d_t la densité de l'eau; mais ces variations sont une fonction de la température, et comme on peut toujours développer cette fonction en série, on écrira, en désignant par P_t et P_0 les poids perdus à t° et à zéro,

$$(3) \qquad P_t = P_0(1 + at + bt^2 + ct^3 + \ldots).$$

Comme d'ailleurs P_t varie très-peu quand la température t change beaucoup, la série est très-convergente, et l'on peut se contenter de calculer les trois premiers coefficients a, b, c. On les détermine comme on a précédemment déterminé k et k', au moyen de trois expériences faites à trois températures t_1, t_2, t_3. Hällström a trouvé

$$a = +0,0000588\,15,$$
$$b = -0,0000062\,168,$$
$$c = +0,0000000\,1443.$$

Il a ensuite comparé les résultats donnés par la formule (3) aux nombres trouvés par expérience, et il a constaté entre eux une concordance parfaite.

III. On peut maintenant laisser de côté les expériences qui ont été faites, ne conserver que les deux formules qui les ré-

sument et trouver par le calcul la dilatation de l'eau que l'on cherche. On a en effet, pour représenter les volumes de la sphère à t° et à zéro d'une part, et les poids qu'elle perd dans l'eau de l'autre, les deux formules suivantes :

$$(2) \qquad V_t = V_0 (1 + kt + k't^2)^3,$$

$$(3) \qquad P_t = P_0 (1 + at + bt^2 + ct^3).$$

En les divisant l'une par l'autre,

$$(4) \qquad \frac{P_t}{V_t} = \frac{P_0}{V_0} \frac{1 + at + bt^2 + ct^3}{(1 + kt + k't^2)^3} = \frac{P_0}{V_0} (1 + mt + nt^2 + pt^3).$$

Les coefficients m, n, p se calculent en fonction des valeurs connues de a, b, c, k et k' et ont été trouvés égaux aux nombres suivants :

$$m = 0,000052939,$$
$$n = -0,0000065322,$$
$$p = 0,00000001445.$$

$\frac{P_t}{V_t}$ et $\frac{P_0}{V_0}$ sont les densités d_t et d_0 de l'eau à t° et zéro; et, comme ces densités sont en raison inverse des volumes v_t et v_0 que prend un même poids d'eau à ces deux températures, on a

$$(5) \qquad \frac{d_t}{d_0} = \frac{v_0}{v_t} = 1 + mt + nt^2 + pt^3.$$

Telle est la formule définitive qui exprime la dilatation de l'eau : il n'y a plus qu'à la discuter.

En supposant $v_0 = 1$ et calculant de degré en degré les valeurs de v_t, on trouve les nombres écrits dans le tableau qui suit (p. 55), et l'on arrive à ce résultat remarquable et tout exceptionnel, que le volume commence par diminuer quand la température s'élève jusqu'à 4° environ, qu'alors il reste un moment stationnaire et qu'il prend ensuite une marche croissante avec la température et qui ne s'arrête plus. A 4°, l'eau occupe donc le plus petit volume qu'elle puisse prendre et atteint par suite sa plus grande densité possible.

Comme il est de la dernière importance de déterminer avec

précision cette température du maximum de densité, on différentie l'équation (4) et l'on égale la différentielle à zéro, ce qui donne

$$m + 2nt + 3pt^2 = 0.$$

De là on tire deux valeurs de t, l'une très-élevée, qui sort des limites de température où la formule est applicable, l'autre qui répond à la question et qui est égale à 4°,108.

Volume de l'eau à diverses températures, d'après Hällström.

0°	1,000000
1	0,999950
2	0,999916
3	0,999894
3,9	0,999882
4	0,999888
5	0,999897
8	0,999996
9	1,000069
15	1,000910
20	1,001594
25	1,002741
30	1,004216

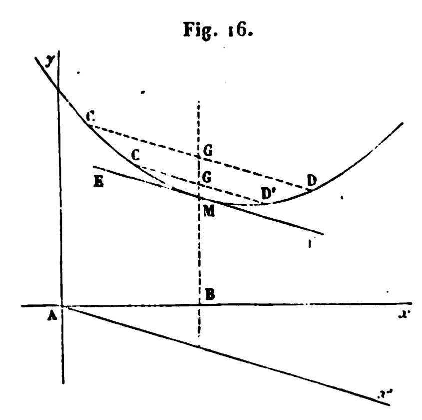
EXPÉRIENCES DE DESPRETZ (1). — Pour étudier le même sujet, Despretz procède tout autrement. Il se sert d'un thermomètre à tige dont il a par avance gradué la capacité et cherché le coefficient moyen de dilatation k, comme nous l'avons indiqué page 43; puis il remplit le tube avec de l'eau bien pure et bien purgée d'air, et il mesure, en prenant pour unité la capacité d'une division, d'abord le volume à zéro v, ensuite le volume apparent v', à des températures successives et croissant depuis zéro jusqu'à 30°.

Despretz construisit ensuite graphiquement tous ces résultats en prenant les températures pour abscisses et les valeurs de $\frac{v'}{v}$ pour ordonnées, ce qui détermina autant de points qu'il

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXX, p. 5, et t. LXXX, p. 296.

y avait d'expériences; puis il traça une ligne continue CMD (*fig.* 16) assujettie non pas à passer par tous les points, mais à s'en écarter très-peu ; à laisser les uns au-dessus, les autres au-dessous, et à suivre une direction moyenne qui corrigeait par la régularité de sa courbure les erreurs inévitables des observations. Ainsi dessinée, la courbe offrit sensiblement la forme d'une parabole dont le sommet correspondait environ à 5° et qui se relevait à partir de ce point, soit vers zéro, soit vers les températures plus élevées. Par une particularité remarquable, l'eau perd la propriété de se congeler à zéro quand elle est enfermée dans un tube thermométrique purgé et peut persister à l'état liquide jusqu'à — 20°. L'expérience put donc être continuée et la courbe prolongée jusqu'à ces basses températures, et l'on vit que l'eau continuait à se dilater régulièrement en se refroidissant.

Fig. 16.



On sait maintenant que, v' étant le volume apparent, le volume réel est $v'(1+kt)$, et qu'en appelant x_t la dilatation absolue de l'eau à partir de zéro, on a

$$v'(1+kt) = v(1+x_t),$$

d'où

$$1+x_t = \frac{v'}{v} + \frac{v'}{v}kt.$$

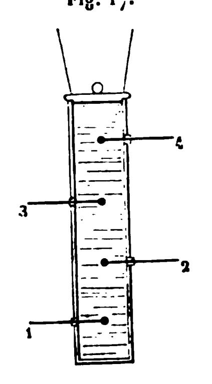
On peut donc obtenir $1+x_t$ en ajoutant la quantité $\frac{v'}{v}kt$ aux ordonnées $\frac{v'}{v}$ de la courbe qu'on vient de construire. Pour cela, on trace la ligne Ax' dont l'équation est $y = -\frac{v'}{v}kt$, ligne qui est sensiblement droite entre les limites de l'expé-

rience, et les ordonnées de la courbe prolongées jusqu'à Ax' mesurent $\frac{v'}{v} + \frac{v'}{v} kt$ ou $1 + x_t$.

Le point pour lequel le volume est minimum correspond à la plus courte de ces lignes, et l'on voit aisément qu'il sera en M où la tangente est parallèle à Ax'. On construira aisément cette tangente en menant deux sécantes parallèles à Ax' et en faisant passer par leurs milieux une ligne qui déterminera le point M, dont l'abscisse sera la température du maximum de densité. La moyenne de tous les résultats a fixé cette température à 4°,001, un peu plus bas que dans les expériences d'Hällström.

Une ancienne expérience, imaginée autrefois par Tralles et par Hope (¹), offre ce genre d'intérêt de démontrer l'existence du maximum de densité par l'ordre dans lequel se superposent des couches d'eau inégalement chaudes. A l'origine, elle n'était guère qu'un moyen de démonstration; mais elle est devenue plus précise entre les mains de Despretz, qui l'exécuta de la manière suivante. Un vase fermé, plein d'eau à 10°, et muni de quatre thermomètres alternes (*fig.* 17), est suspendu dans l'air pendant une journée froide. Les molécules d'eau qui se refroidissent contre les parois deviennent plus lourdes et tombent au fond, pendant que les plus chaudes remontent au sommet. Par suite les thermomètres vont baisser, le n° 1 rapidement, le n° 2 moins vite, et les n°ˢ 3 et 4 très-lentement. Bientôt le premier atteindra 4°, et il s'y maintiendra, puisque les molécules qui l'entourent seront arrivées alors à leur densité maxima; puis l'effet qui s'était fait sentir sur le thermomètre n° 1 se transportera au n° 2, et successivement au n° 3 et au n° 4; ils arriveront l'un après l'autre à 4°, et ils y demeureront tant que cette température ne sera pas uniformément établie de bas en haut dans la masse entière. Une fois cet état atteint et le refroidissement

Fig. 17.

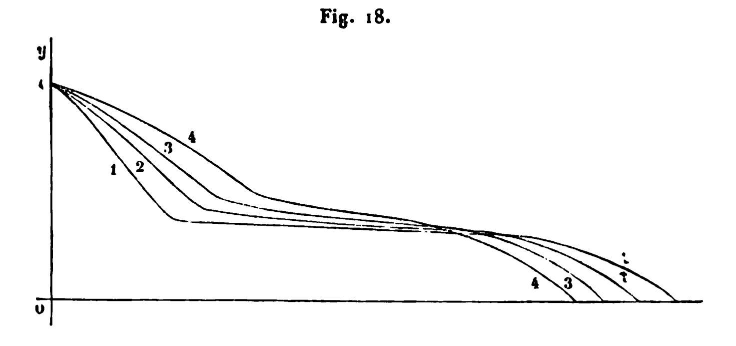


(¹) *Annales de Chimie*, 1ʳᵉ série, t. LIII, p. 273 et 306; 1805.

continuant toujours, certaines parties du liquide deviennent plus froides; mais, devenant en même temps légères, elles se meuvent de bas en haut. Le thermomètre n° 4, qui avait été primitivement le dernier à atteindre 4°, est maintenant le premier à baisser au-dessous de ce point et à se refroidir jusqu'à zéro. Ensuite les abaissements de température se transmettent du thermomètre supérieur à l'inférieur, comme ils se propageaient précédemment de l'inférieur au supérieur.

Pour tirer parti de ces expériences et les traduire en nombres exacts, Despretz eut l'heureuse idée de représenter la marche des thermomètres par des courbes dont les abscisses sont les temps et les ordonnées les températures. S'il n'y avait aucune cause de perturbation dans l'expérience, les thermomètres 1, 2, 3, 4 devraient baisser l'un après l'autre, atteindre une ligne horizontale commune, et enfin se continuer en descendant brusquement. Les courbes tracées par Despretz réalisent à peu près ces conditions (*fig.* 18). Elles offrent

Fig. 18.



une première inflexion brusque et deviennent sensiblement horizontales, mais sans se confondre complétement; elles se coupent ensuite et présentent une deuxième inflexion brusque au-dessous de 4°. La moyenne des températures à ces points de rencontre et d'inflexions brusques fixe le maximum cherché. Les mêmes expériences ont été recommencées ensuite en suspendant le même vase plein d'eau froide dans une atmosphère chaude, et la moyenne générale des résultats a donné 3°,98.

Nous extrairons d'un récent Mémoire de M. Rossetti [1] les résultats obtenus par divers expérimentateurs sur la question importante de la dilatation de l'eau. Il n'a pas été possible de représenter leur ensemble par une formule unique à trois ou quatre termes : une même formule ne peut convenir que dans un intervalle restreint, par exemple de 0° à 25° ou de 25 à 50°, etc. Nous nous dispenserons d'indiquer ces formules multiples qui, n'ayant aucune signification théorique, ne font que représenter incomplétement un bon tableau des dilatations.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. X, p. 461, et t. XVII, p. 370.

Volume de l'eau distillée aux différentes températures $V = 1$ *pour* $t = 4°$.

(Tableau comparatif des volumes obtenus par les divers expérimentateurs.)

TEMPÉ-RATURE.	KOPP (1), 1847.	IS. PIERRE, 1848-52.	DESPRETZ, 1839.	HAGEN (2), 1855.	MATTHIESSEN (3), 1866.	ROSSETTI, 1866.	ROSSETTI, 1868.	WEIDNER (4), 1866.	KREMERS, 1861.	VALEURS moyennes.
—10°	″	1,001804	″	″	″	″	″	1,001904	″	1,001854
— 8	″	1,001272	1,001373	″	″	″	″	1,001346	″	1,001330
— 6	″	1,000866	1,000918	″	″	″	″	1,000893	″	1,000892
— 4	″	1,000557	1,000562	″	″	″	1,000516	1,000549	″	1,000546
— 2	″	1,000317	1,000308	″	″	″	1,000296	1,000302	″	1,000308
0	1,000123	1,000119	1,000137	1,000127	″	1,000134	1,000136	1,000137	″	1,000130
1	1,000070	1,000065	1,000073	1,000069	″	1,000073	1,000075	1,900081	″	1,000072
2	1,000031	1,000028	1,000033	1,000029	″	1,000033	1,000032	1,000040	″	1,000032
3	1,000008	1,000007	1,000008	1,000006	″	1,000008	1,000008	1,000014	″	1,000008
4	1,000000	1,000001	1,000000	1,000001	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	″	1,000000
5	1,000006	1,000007	1,000008	1,000010	1,000006	1,000006	1,000006	″	″	1,000008
6	1,000026	1,000034	1,000031	1,000034	1,000028	1,000027	1,000029	″	″	1,000030
7	1,000061	1,000072	1,000071	1,000072	1,000066	1,000062	1,000058	″	″	1,000066
8	1,000109	1,000123	1,000122	1,000125	1,000119	1,000109	1,000106	″	″	1,000116
10	1,000247	1,000267	1,000268	1,000269	1,000271	1,000250	1,000246	″	″	1,000260

40	1,007632	1,007632	1,007730	1,007711	1,007730	1,007690	1,007738	"	"	1,007693
45	1,009665	1,009683	1,009850	1,009756	1,009751	1,009710	1,009708	"	"	1,009712
50	1,011891	1,011936	1,012050	1,011994	1,011969	1,011841	1,011907	"	"	1,011941
55	1,014225	1,014480	1,014450	1,014415	1,014376	"	1,014307	"	"	1,014375
60	1,016715	1,017232	1,016980	1,017009	1,016964	"	1,016861	"	1,016988	1,016919
65	1,019428	1,020068	1,019670	1,019764	1,019724	"	1,019602	"	"	1,019636
70	1,022372	1,023059	1,022550	1,022675	1,022648	"	1,022529	"	"	1,022555
75	1,025672	1,026200	1,025620	1,025734	1,025727	"	1,025615	"	"	1,025674
80	1,028708	1,029183	1,028850	1,028933	1,028953	"	1,028836	"	1,028938	1,028869
85	1,032021	1,032892	1,032250	1,032261	1,032318	"	1,032211	"	"	1,032212
90	1,035525	1,036413	1,035660	1,035715	1,035813	"	1,035662	"	"	1,035675
95	1,039222	1,040043	1,039250	1,039287	1,039429	"	1,039298	"	"	1,039997
100	1,043125	1,043773	1,043150	1,042969	1,043159	"	1,043116	"	1,043100	1,043130
Tempér. du max.	4°,08	3°,86	4°,00	3°,87	4°,00	4°,07	4°,04	4°,00	"	4°,00

(¹) Kopp, *Ann. de Pogg.*, t. LXXII, et *Ann. de Liebig*, t. XCIII.

(²) Hagen, *Abhandl. der K. Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 1855.

(³) Matthiessen, *Ann. de Pogg.*, t. CXXVIII; Matthiessen et Hagen employaient une méthode analogue à celle de Hällström, mais Matthiessen déterminait directement le coefficient de dilatation du morceau de verre dont il se servait en place de la boule de Hällström.

(⁴) Weidner, *Ann. de Pogg.*, t. CXXIX.

On voit que, d'après l'ensemble de ces expériences, la température du maximum de densité de l'eau n'est connue qu'à $\frac{1}{10}$ ou $\frac{2}{10}$ de degré près. On comprend aisément qu'il en soit ainsi, car la densité de l'eau, dans le voisinage de son maximum, ne subit que des variations insignifiantes pour des variations très-notables de la température.

MAXIMUM DE DENSITÉ DES DISSOLUTIONS SALINES. — On a pendant longtemps discuté pour savoir si d'autres liquides, et notamment les dissolutions salines, offraient comme l'eau un maximum de densité. Despretz [1] a montré qu'il en est réellement ainsi. Il enfermait les liquides dans un thermomètre et, d'après ce que nous avons dit, il pouvait les conduire, en les maintenant à l'état liquide, jusqu'à des températures où ils auraient été congelés dans l'air; alors toutes les dissolutions des sels dans l'eau ont montré une densité maximum, mais toujours à une température inférieure à celle de leur congélation dans l'air. Voici quelques résultats :

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXX, p. 49.

SUBSTANCES.	POIDS de la substance sur 997,45 d'eau.	MAXIMUM.	TEMPÉRATURE de la congélation du liquide agité.
Eau de mer.........	//	— 3°,67	— 1,88
Chlorure de sodium..	12,346	+ 1,19	— 0,71
Id.........	24,692	— 1,69	— 1,41
Id.........	37,039	— 4,75	— 2,12
Id.........	74,078	—16,00	— 4,30
Chlorure de calcium..	6,173	+ 3,24	— 0,22
Id.........	12,346	+ 2,05	— 0,53
Id.........	24,692	+ 0,06	— 1,03
Id.........	37,039	— 2,43	— 3,92
Id.........	74,078	—10,43	— 5,28
Sulfate de potasse...	6,173	+ 2,92	— 0,15
Id.........	12,346	+ 1,91	— 0,27
Id.........	24,692	— 0,11	— 0,55
Id.........	37,039	— 2,28	— 2,09
Id.........	74,078	— 8,37	— 4,08
Sulfate de soud.....	6,173	+ 2,52	— 0,17
Id.........	12,346	+ 1,15	— 0,30
Id.........	24,692	— 1,51	— 0,68
Id.........	37,039	— 4,33	— 1,30
Carbonate de potasse.	37,039	— 3,95	— 3,21
Id.........	74,078	—12,41	— 2,25
Carbonate de soude..	37,039	— 7,01	— 2,85
Id.........	74,078	—17,30	— 2,20
Sulfate de cuivre....	57,996	— 0,62	— 1,32
Potasse pure........	37,039	— 5,64	— 2,10
Id.........	74,078	—15,95	— 4,33
Alcool..............	74,078	+ 2,30	— 2,83
Acide sulfurique.....	12,346	+ 0,60	— 0,44
Id.........	24,692	— 1,92	— 1,09
Id.........	37,039	— 5,02	— 1,34

En résumé, il résulte des expériences de Despretz :

1° Que l'eau de mer et toutes les dissolutions salines ont un maximum de densité;

2° Que le maximum s'abaisse plus rapidement que le point de congélation;

3° Que l'abaissement du point de congélation au-dessous de

zéro et l'abaissement du maximum au-dessous de 4° sont sensiblement proportionnels aux quantités de sels dissoutes.

Cette dernière conclusion, formulée par Despretz, n'est pas absolument rigoureuse, comme on le verra par le tableau suivant, emprunté à un Mémoire récent de M. Rossetti (¹) sur la même question.

Solutions de chlorure de sodium.

POIDS pour 100. p	TEMPÉRATURE du maximum.	TEMPÉRATURE de congélation. C	ABAISSEMENT du maximum. A	$\frac{A}{p}$	$\frac{C}{p}$
0	+ 4,00	0 00	0,00	»	»
0,5	+ 3,00	— 0,32	— 1,00	— 2,00	— 0,64
1	+ 1,77	— 0,65	— 2,23	— 2,23	— 0,65
2	— 0,58	— 1,27	— 4,58	— 2,29	— 0,63
3	— 3,24	— 1,90	— 7,24	— 2,41	— 0,63
4	— 5,63	— 2,60	— 9,63	— 2,41	— 0,65
6	— 11,07	— 3,91	— 15,07	— 2,51	— 0,65
7	— 13,69	— 4,60	— 17,69	— 2,53	— 0,65
8	— 16,62	— 5,12	— 20,62	— 2,58	— 0,64

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XVII, p. 382.

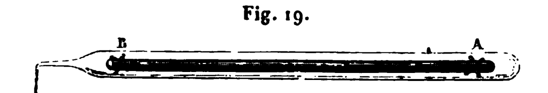
CHAPITRE III.

DILATATION DES SOLIDES.

Dilatation cubique des solides. — Méthode de Dulong et Petit. — Dilatation linéaire des solides. — Méthode de Lavoisier et Laplace. — Méthode de Ramsden. — Méthode dite *différentielle*. — Dilatation des cristaux.

DILATATION CUBIQUE DES SOLIDES. — MÉTHODE DE DULONG ET PETIT. — Nous avons vu précédemment comment on détermine la dilatation cubique des enveloppes de verre. Théoriquement, ce procédé est général. Dulong et Petit ([1]), voulant mesurer la dilatation du fer, avaient même construit un thermomètre à poids dont l'enveloppe était de cette matière; mais ils ont abandonné cette méthode pour un moyen plus simple. Ils enfermaient les solides qu'ils voulaient étudier dans un tube de verre dont ils faisaient ensuite un thermomètre à poids (*fig.* 19). Pour le fer et

Fig. 19.



le platine, ils ne prenaient d'autres précautions que de les façonner en tiges dont ils garnissaient les extrémités avec des cales A, B, qui empêchaient tout ballottement et prévenaient les ruptures; et, pour opérer avec des métaux attaquables par le mercure, ils en oxydaient la surface au feu ou la couvraient d'un vernis. Dans tous les cas ils mesuraient le poids p et la densité d à zéro des tiges métalliques avant de les enfermer

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. II, p. 261.

dans le tube; ils remplissaient avec du mercure l'espace resté vide dans l'appareil, et, opérant en tout point comme pour le thermomètre à poids ordinaire, ils pesaient le poids p' et p'' du mercure contenu à zéro et de celui qui s'échappait par la pointe quand on portait ensuite le tube à une température de t°. On peut maintenant exprimer qu'à zéro la capacité du verre est égale à la somme des volumes du solide et du mercure qu'il contient, et qu'à t° la différence entre la somme des volumes dilatés et la capacité du vase est égale au volume du mercure expulsé; on a ainsi

$$\frac{p}{d}(1+x_t)+\frac{p'}{D}(1+\Delta_t)-\left(\frac{p}{d}+\frac{p'}{D}\right)(1+k_t)=\frac{p''}{D}(1+\Delta_t),$$

relation qui permet de calculer la dilatation x_t du métal, en fonction des valeurs de Δ_t et de k_t qui ont été déterminées par les expériences qui précèdent. Voici quelques-uns des résultats obtenus. La première colonne contient les températures mesurées par le thermomètre à air, et l'on a inscrit en regard les températures correspondantes qui seraient marquées par des thermomètres fondés sur la dilatation de chacune des substances étudiées.

D'après Dulong et Petit.

THERMOMÈTRE à air.	MERCURE.		FER.		CUIVRE.		PLATINE.		VERRE.	
	Coefficient.	Température.	Coefficient.	Température.	Coefficient.	Température.	Coefficient.	Température	Coefficient.	Température.
100	$\frac{1}{5550}$	100,00	$\frac{1}{28200}$	100	$\frac{1}{19400}$	100	$\frac{1}{37700}$	100,00	$\frac{1}{38700}$	100,0
200	$\frac{1}{5425}$	204,00	"	"	"	"	"	"	$\frac{1}{36300}$	213,0
309	$\frac{1}{5300}$	314,15	$\frac{1}{22700}$	372	$\frac{1}{17700}$	328	$\frac{1}{36300}$	311,16	$\frac{1}{32900}$	352,9

D'après M. Regnault (¹).

THERMOMÈTRE à air.	CRISTAL DE CHOISY.		VERRE BLANC.	
	Coefficient moyen.	Température.	Coefficient moyen.	Température.
10	0,0000227	"	0,00002628	"
50	0,0000227	"	0,00002687	"
100	0,0000228	100,0	0,00002761	100,0
150	0,0000230	"	0,00002835	"
200	0,0000231	205,0	0,00002908	210,9
250	0,0000232	"	0,00002982	"
300	0,0000233	306,0	0,00003056	332,2
350	0,0000234	359,6	0,00003131	396,0

Ces nombres nous permettent de généraliser les remarques que nous avons faites à propos de la dilatation du mercure.

1° Lorsqu'on rapporte la dilatation des solides au thermomètre à air, les coefficients moyens augmentent avec la température. Cela veut dire que les volumes à $t°$ ne pourront rigoureusement se conclure du volume à zéro par la formule

$$V_t = V(1 + kt),$$

et qu'il faut adopter la relation suivante, qui a déjà été appliquée au mercure :

$$V_t = V(1 + at + bt^2 + \ldots).$$

2° Si, d'après les termes contenus dans les tableaux précédents, on calcule les valeurs de a, b, c qui conviennent à toutes les substances étudiées et qu'on les compare, on ne trouve aucune relation qui permette de passer d'un corps à l'autre : par conséquent, les lois de la dilatation sont individuelles pour chaque matière spéciale.

DILATATION LINÉAIRE DES SOLIDES. — Quand on connaît la dilatation cubique d'un solide, on passe à sa dilatation linéaire en

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. IV, p. 64, et *Mémoires de l'Académie*, t. XXI, p. 237.

divisant la première par 3, comme on l'a expliqué ci-dessus. Mais on peut aussi déterminer directement les dilatations linéaires, et il est surtout avantageux d'opérer ainsi quand il est possible d'effectuer les mesures nécessaires sur l'objet même (une règle métallique par exemple) dont on veut connaître la vraie longueur à diverses températures.

Un grand nombre d'observateurs ont à plusieurs reprises déterminé les coefficients de dilatation des substances les plus usuelles, au moyen d'appareils qui avaient tous cela de commun, que les règles étaient plongées dans une auge et mesurées aux températures de zéro et de t°, et qui ne différaient que par la disposition des micromètres employés pour mesurer les longueurs. De deux choses l'une : ou bien l'on mesure sur place, à l'aide d'appareils très-précis, l'allongement des barres que l'on considère, ou bien l'on amplifie ces allongements dans un rapport connu, ce qui permet de les mesurer à l'aide des instruments ordinaires. C'est en employant cette dernière méthode que nous avons constaté la dilatation des solides, par le pyromètre à cadran ([1]). C'est aussi par un procédé analogue que Laplace et Lavoisier déterminèrent la dilatation linéaire d'un grand nombre de substances. Leurs expériences, demeurées célèbres, furent exécutées en 1782.

PROCÉDÉ DE LAPLACE ET LAVOISIER. — L'appareil qu'ils employaient était en effet un pyromètre à cadran, dont le grand bras était représenté par l'axe optique d'une lunette L visant sur une mire placée à 100 toises de distance. L'allongement à mesurer se trouvait amplifié dans le rapport de 744 à 1.

On ne possède sur ces expériences que des renseignements malheureusement un peu incomplets, rassemblés par Biot d'après les papiers de Lavoisier ([2]). Nous ne saurions mieux faire

---

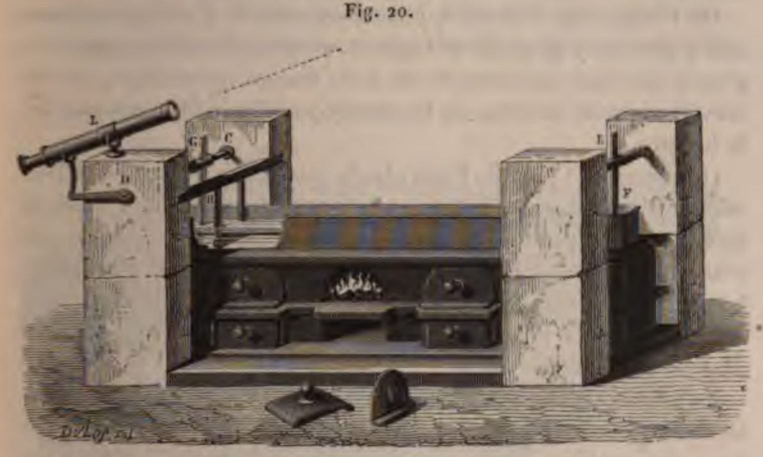
([1]) La description de cet instrument a été donnée par Musschenbroeck (*Commentarii tentam. Florent.*, Pars II, p. 12). Il a été employé par Bouguer et plus tard par Smeaton (*Transactions philosophiques*, 1754, p. 612); mais ces expériences n'étaient susceptibles d'aucune précision et n'offrent qu'un intérêt purement historique (*voir* le *Mémoire de Lavoisier*).

([2]) *Œuvres de Lavoisier*, t. II, p. 739; *voir* aussi le *Traité de Physique de Biot*, t. Ier, p. 146 et suivantes.

que de transcrire ici, d'après ces documents, la description qui nous est restée de l'appareil.

« Quatre gros cubes en pierre de taille (*fig.* 20), fondés en maçonnerie, étaient destinés à soutenir toutes les parties de l'instrument. Chacun de ces piliers avait 2 pieds dans le sens de la longueur, sur 1 pied de largeur; ils laissaient entre eux un intervalle d'environ 3 pieds occupé par un fourneau bâti

Fig. 20.



en briques, sur lequel posait une chaudière allongée, destinée à recevoir la barre ou règle, de 6 pieds environ, qui était mise en expérience.

» ..... La seule inspection de la figure suffit pour concevoir comment la barre mise en expérience agissait sur la lunette. La barre est soutenue par des bandes verticales de glace de Saint-Gobain, garnies de rouleaux, de manière à ne point opposer de résistance à l'allongement ou au raccourcissement de la barre.

» EF est une bande de verre ou de glace, placée verticalement et solidement fixée par des traverses de fer aux cubes de pierre. C'est sur cette bande de verre que s'appuie, comme sur un point fixe et invariable, l'extrémité un peu arrondie de la barre soumise aux expériences.

» L'autre extrémité de la même barre s'appuie sur une sem-

blable bande de verre GH, mais qui, au lieu d'être fixée et immobile comme la précédente, est solidement ajustée en G avec le bras du levier de fer CD, qui commande la lunette L. »

Afin d'éviter tout glissement de la barre, on adaptait à chacune de ses extrémités une petite armure formée d'une bande de cuivre flexible, roulée autour de la barre et coupée de manière à former une fourchette qui embrassait les bandes de glace extrêmes et donnait à tout l'appareil une solidité suffisante.

On remplissait d'abord la chaudière avec de l'eau qu'on amenait à zéro en y ajoutant de la glace, et, quand les thermomètres placés en plusieurs endroits du bain étaient invariables, on observait à quelle division de la mire répondait le fil horizontal de la lunette.

On remplaçait ensuite l'eau glacée par de l'eau chaude, et l'on effectuait la seconde lecture. Le fourneau représenté dans la figure servait primitivement à échauffer cette eau; mais on craignit « que la chaleur du fourneau ne tourmentât les barres horizontales qui soutenaient les bandes verticales de glace » et les irrégularités observées obligèrent à abandonner ce mode d'opération défectueux.

En résumé, de grandes précautions furent prises pour écarter toutes les causes d'erreur. Le principal reproche que l'on puisse formuler contre ces expériences, c'est qu'il règne quelque incertitude sur la valeur exacte du rapport d'amplification. Il paraît assez difficile de déterminer exactement par quel point la barre touche le levier GH, et de mesurer la distance de ce point à l'axe de rotation de la lunette [1].

MÉTHODE DE RAMSDEN. — La méthode suivante fut imaginée par Ramsden pour déterminer la dilatation des règles que l'on employait aux mesures de la méridienne anglaise [2]. Le mo-

---

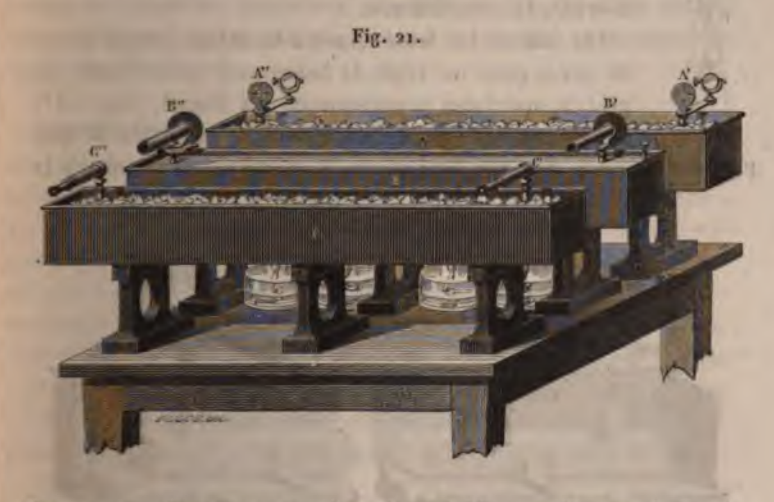
(1) *Voir* dans le *Mémoire de Lavoisier* ou *Traité de Physique de Biot*, t. I, p. 158, le tableau complet de résultats numériques obtenus par Lavoisier et Laplace.

(2) Les mesures de la méridienne furent opérées sous la direction du général Roy. Son rapport, publié dans les *Transactions philosophiques* pour 1785, contient une description très-remarquable de l'appareil employé par Ramsden, à laquelle nous renverrons le lecteur. Le Mémoire de Roy a paru en français, traduit par Prony, chez Didot (1787).

dèle que nous allons décrire, différant par quelques points de l'appareil original de Ramsden, a été construit par Froment pour l'École Polytechnique.

Trois auges métalliques A, B, C (*fig.* 21) sont placées parallèlement sur des supports en fer; les deux extrêmes A et C sont remplies de glace, et la moyenne B, qui contient de l'eau, peut être échauffée par des lampes placées au-dessous d'elle. Chacune de ces auges contient une barre métallique de 2^m de longueur, et l'on voit que les barres extrêmes, qui sont à la température de zéro, ont une longueur

Fig. 21.



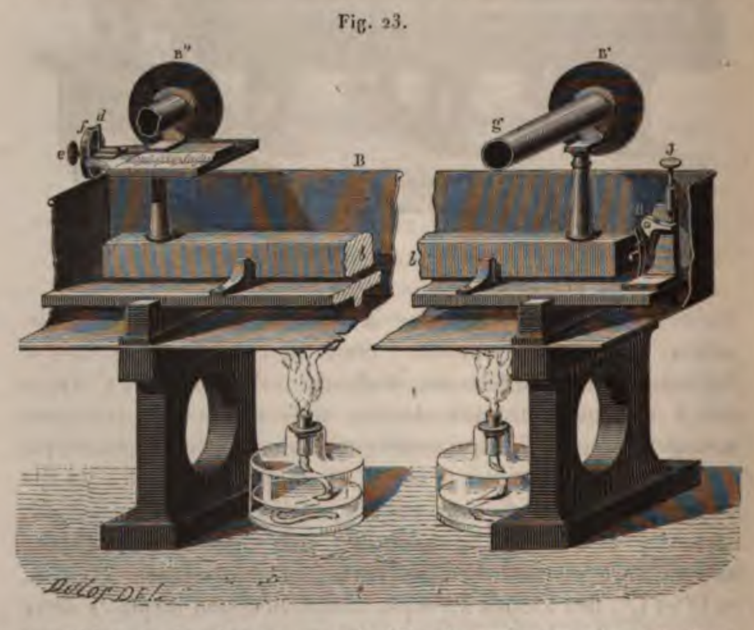
fixe et constituent un système invariable, tandis que celle du milieu, que l'on veut étudier, étant successivement portée à des températures différentes, s'allonge ou se raccourcit. On a fixé à chaque extrémité de ces trois règles des colonnes métalliques verticales qui s'élèvent au-dessus des auges et qui portent à leur sommet : 1° en A' et A'', deux réticules de fils croisés qui servent de mire et sont éclairés chacun par un petit miroir ; 2° en B' et B'', deux lentilles enfermées dans des tubes, lesquelles reçoivent la lumière partant des fils croisés ; 3° enfin, en C' et C'', des loupes au foyer desquelles sont disposés deux autres réticules de fils croisés que l'œil voit distinctement quand il est placé derrière.

Il est évident, d'après cette construction, que l'un de ces systèmes, qui est représenté en ABC (*fig.* 22), constitue une lunette astronomique avec sa mire, que les rayons partis de A forment une image réelle en a, et que la loupe vise à la fois et cette image et le second réticule placé en son foyer a. On pourra donc, en réglant convenablement la lentille moyenne, superposer avec une précision parfaite les images des deux réticules, et le moindre allongement de la barre moyenne, en déplaçant les lentilles qu'elle porte, détruira la coïncidence.

Fig. 22.

On amène les trois auges à la même température de zéro, puis on règle la barre moyenne à l'aide de pièces spéciales représentées en détail (*fig.* 23); l'extrémité B′ vient buter contre un levier H que l'on pousse par une vis extérieure J, jusqu'au moment où la

Fig. 23.



coïncidence des images est établie dans le premier système A′B′C′. A l'autre extrémité se trouve une vis micrométrique

qui apprécie $\frac{1}{500}$ de millimètre et qui permet, en déplaçant la lentille B'', de superposer également les images des réticules dans la deuxième lunette A''B''C''. Cela fait, on chauffe l'auge B et, quand elle est arrivée à une température stationnaire que l'on mesure, on s'assure que l'extrémité B' ne s'est pas déplacée, ou, si elle a varié, on la ramène à sa position première. Quant à la lentille B'', elle s'est éloignée par l'effet de la dilatation; mais on la ramène par la vis micrométrique, et le nombre de tours et de fractions de tour qu'il faut faire mesure l'allongement de la règle, ou pour mieux dire de la portion de la règle comprise entre les pieds des tubes B' et B''. On a dû déterminer d'avance avec toute la précision possible la distance de ces deux points ([1]).

MÉTHODE DITE DIFFÉRENTIELLE. — Borda ([2]), chargé de la mesure de la méridienne française, eut à résoudre, comme Roy, le problème de la détermination de la dilatation linéaire des règles qu'il employait; mais il mit en usage une autre méthode proposée par de Luc ([3]), et telle que les règles indiquaient d'elles-mêmes la température à laquelle elles se trouvaient, et la correction qu'on devait faire subir à leurs indications. A cet effet, une règle de platine AB, longue de 12 pieds, était fixée par une de ses extrémités à une règle de cuivre un peu plus courte A'B' (*fig.* 24), dont l'autre extrémité B' glissait librement le long de la règle de platine, suivant l'inégalité des dila-

---

([1]) Dans l'appareil original, la vis micrométrique commande l'oculaire porté par l'une des règles à zéro; le déplacement qu'il faut faire subir à la vis pour ramener la coïncidence des réticules est plus grand que la dilatation de la règle, dans un rapport que l'on détermine en mesurant le déplacement qu'il faut donner à la vis, pour amener successivement la coïncidence de la croisée de fils de l'oculaire avec les deux extrémités d'une longueur connue, portée par la troisième règle (par exemple deux traits d'un micromètre substitué à la croisée de fils).

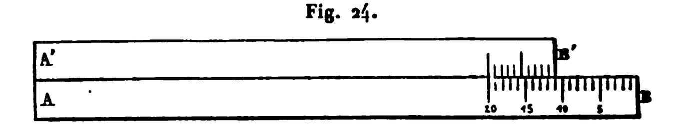
La barre qui se dilate est encastrée par ses extrémités dans les supports des oculaires : l'un de ces supports est fixe, l'autre mobile, mais appuyé par un ressort contre l'extrémité de la barre.

([2]) BORDA, d'après Biot, *Traité de Physique*, t. Ier, p. 164.

([3]) DE LUC, *Transactions philosophiques*, t. LXXXVIII, et *Journal de Physique de Delamétherie*, t. XVIII, p. 363.

tations. L'extrémité B de la règle AB était divisée en parties égales, et l'extrémité B' portait aussi des divisions formant vernier avec les précédentes.

Fig. 24.



Le cuivre se dilatant plus que le platine, la différence de longueur des deux règles diminue quand la température s'élève, et augmente, quand celle-ci diminue, de quantités que l'on mesure par le déplacement du vernier sur la division de AB. Il suffit d'observer les indications du vernier quand on place le système des deux règles dans la glace fondante, puis dans l'eau bouillante, pour obtenir, par une simple proportion, la température des règles correspondant à une indication quelconque du vernier.

Quant à la grandeur de la correction, il était nécessaire pour l'obtenir de connaître la valeur absolue de la dilatation de la barre de platine entre zéro et 100°.

Celle-ci étant supposée connue, la méthode de Borda fournit immédiatement la valeur de la dilatation du cuivre, et, en substituant au cuivre un autre métal quelconque, on obtiendra de même sa dilatation. Cette méthode différentielle a été employée par Dulong et Petit ([1]) à la mesure de la dilatation d'un certain nombre de corps solides.

Les règles qu'ils employaient pouvaient être échauffées dans un bain d'huile. Leurs extrémités libres portaient des tiges verticales en laiton, recourbées extérieurement au bain, et munies, l'une d'une réglette horizontale divisée en $\frac{1}{5}$ de millimètres, l'autre d'un vernier au vingtième qui s'appuyait sur la réglette, de sorte que l'on pouvait apprécier un excès de l'allongement de la règle de cuivre ne dépassant pas $\frac{1}{100}$ de millimètre.

Telles sont les principales méthodes employées jusqu'à ces dernières années pour la mesure des dilatations des solides.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. II, p. 254.

cemment M. Fizeau [1] a fait usage pour le même objet d'une thode optique de la plus haute précision, qui lui a aussi vi pour l'étude de la dilatation des cristaux, et que nous crirons plus tard. Cette méthode paraît supérieure en précin aux précédentes; elle a fourni les nombres du tableau que us reproduisons à la fin de ce Chapitre, d'après l'*Annuaire du reau des Longitudes* pour 1877.

l ne faut pas oublier, quand il s'agit de la dilatation des ps non cristallisés, que les propriétés physiques d'une me substance solide, d'un métal par exemple, sont éminmment variables, suivant les actions physiques ou mécaues auxquelles elle a été soumise; par suite, les nombres e l'on donne pour exprimer leurs dilatations ne se raprtent qu'aux échantillons particuliers qui ont servi à les erminer, et ne sont reproduits ici qu'à titre de renseignents approximatifs. Quand on aura besoin de connaître trèsactement la dilatation linéaire d'un certain échantillon d'une bstance, il sera nécessaire de la déterminer directement.

DILATATION DES CRISTAUX. — Les corps isotropes se dilatent alement dans toutes les directions, et leur dilatation cubique t exprimée numériquement par un nombre triple de celui i se rapporte à leur dilatation linéaire. En général, cette relan n'est pas applicable aux corps cristallisés [2].

On sait qu'un cristal présente dans toutes ses propriétés ysiques une véritable symétrie par rapport à trois axes recngulaires que l'on nomme *axes d'élasticité*. Ceux-ci coïncident ec les axes cristallographiques dans le système du cube, dans elui des prismes droits à base carrée ou rectangulaire, et dans

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. II, p. 143, et t. VIII, p. 435.

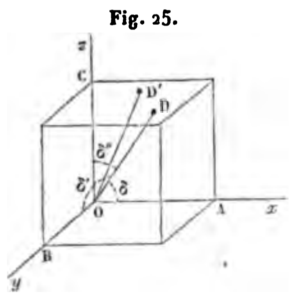
(2) C'est ce que Mitscherlich a observé le premier (*Annales de Chimie et de hysique*, 2e série, t. XXV, p. 108, et t. XXXII, p. 14). Son procédé d'observation consistait à observer la variation qu'éprouvent, par l'élévation de la température, les angles dièdres des cristaux. Il détermina aussi, en commun avec Dulong et par la méthode du thermomètre à poids, la dilatation cubique d'un certain nombre de corps cristallisés (*Ann. de Pogg.*, t. XLI). — Pfaff (*Ann. de Pogg.*, t. CIV et CVII) a aussi exécuté des mesures relativement à la dilatation des cristaux, et signalé ce fait que le spath et le béryl se contractent transversalement quand on élève leur température.

le système du rhomboèdre; mais il n'y a pas de relation géométrique simple pour définir leur situation dans les systèmes à axes obliques : on détermine alors expérimentalement leur direction d'après les propriétés optiques des cristaux que l'on considère.

M. Fizeau appelle *dilatations principales* les dilatations d'un cristal mesurées dans la direction des axes d'élasticité. Ces dilatations ont en général des valeurs différentes α, β, γ. Quand elles sont connues, on en déduit sans peine la dilatation D dans une direction quelconque faisant avec les axes d'élasticité les angles δ, δ' et δ''.

A cet effet, considérons un cube dont les arêtes OA, OB, OC coïncident avec les axes d'élasticité, et ont, à zéro, la longueur 1. Par l'effet de la dilatation, ces arêtes deviennent respectivement $1+\alpha$, $1+\beta$, $1+\gamma$, et le cube se transforme en un parallélépipède rectangle. Toute droite, telle que OD, joignant le point O à un point de la face supérieure du cube, change de longueur et de direction.

Fig. 25.



Soient x, y, z les coordonnées d'un point D pris sur cette droite; δ, δ', δ'' les angles qu'elle fait à zéro avec les trois axes d'élasticité Ox, Oy, Oz (*fig.* 25). Par l'effet de la dilatation, les coordonnées deviennent $x(1+\alpha)$, $y(1+\beta)$, $z(1+\gamma)$; et l'on a

$$\overline{OD}^2 = x^2 + y^2 + z^2,$$

$$\overline{OD'}^2 = x^2(1+\alpha)^2 + y^2(1+\beta)^2 + z^2(1+\gamma)^2,$$

ou, en remarquant que les quantités α, β, γ sont des quantités très-petites,

$$\overline{OD'}^2 = \overline{OD}^2 + 2\alpha x^2 + 2\beta y^2 + 2\gamma z^2.$$

On a, au même degré d'approximation,

$$D = \frac{OD' - OD}{OD} = \frac{\overline{OD'}^2 - \overline{OD}^2}{2\overline{OD}^2} = \alpha\cos^2\delta + \beta\cos^2\delta' + \gamma\cos^2\delta''.$$

A l'aide de cette dernière formule on peut déduire α, β et γ de trois mesures de la dilatation, effectuées dans des directions quelconques, déterminées par les angles δ, δ', δ'' qu'elles font avec les axes d'élasticité. On obtiendra le coefficient de dilatation cubique, en observant que le volume dilaté du cube OABC est

$$1 + C = (1 + \alpha)(1 + \beta)(1 + \gamma),$$

d'où

$$C = \alpha + \beta + \gamma.$$

Dans le cas des corps cristallisés dans le système cubique, on a

$$\alpha = \beta = \gamma \quad \text{et} \quad C' = 3\alpha,$$

comme pour les corps non cristallisés. Le système du prisme droit à base carrée et celui du rhomboèdre sont caractérisés par les relations

$$\beta = \gamma, \quad C'' = \alpha + 2\beta.$$

On évaluerait le coefficient de dilatation cubique à l'aide d'une seule mesure, si l'on opérait dans la direction de l'intersection des plans bissecteurs des dièdres compris entre les axes d'élasticité. Pour cette direction on a en effet

$$\cos^2\delta = \cos^2\delta' = \cos^2\delta'' = \tfrac{1}{3} \quad \text{et} \quad D = \frac{\alpha + \beta + \gamma}{3}.$$

Les expériences de M. Fizeau ont été réalisées pour trois températures équidistantes : 10°, 45° et 70° ; les résultats qui se rapportent à un même corps, à ces trois températures, ont servi à calculer les coefficients de formules de dilatation à deux termes, telles que

$$\alpha = a + a'(t - 40),$$
$$C = c + c'(t - 40).$$

Sans doute, on ne peut tirer des inductions trop absolues de formules empiriques fondées sur un si petit nombre de déterminations expérimentales ; mais les conséquences des expériences de M. Fizeau n'en sont pas moins intéressantes et curieuses

L'émeraude, appartenant au système du prisme hexagonal, donne dans le sens de l'axe

$$\alpha = -0,00000106 + 0,0000000114\,(t - 40);$$

pour les températures entre lesquelles les observations ont été effectuées, α est négatif, c'est-à-dire que l'émeraude se contracte dans le sens de l'axe ; normalement à l'axe, on a

$$\beta = 0,00000137 + 0,0000000133\,(t - 40);$$

il y a dilatation. On a enfin

$$C'' = \alpha + 2\beta = 0,00000168 + 0,0000000380\,(t - 40).$$

La dilatation cubique serait, d'après cette formule, positive au-dessus de $-4°,2$, négative au-dessous ; à $-4°,2$, l'émeraude présenterait un maximum de densité. Bien que cette température soit en dehors des limites des observations effectuées, elle ne s'en éloigne pas assez pour que l'existence de ce maximum de densité puisse paraître douteuse : il est bien certain, tout au moins, que la dilatation cubique de l'émeraude est très-faible à la température de 10°.

Le diamant et le protoxyde de cuivre appartenant l'un et l'autre au système régulier ont pour coefficient de dilatation cubique :

Diamant.............	$C' = 3\alpha = 0,00000354 + 0,0000000432\,(t - 40)$
Protoxyde de cuivre...	$C' = 0,00000279 + 0,0000000630\,(t - 40)$

Ils présenteraient un maximum de densité, le diamant à $-42°,3$, le protoxyde de cuivre à $-4°,3$.

L'iodure d'argent (¹) est le seul corps qui ait fourni à M. Fizeau un coefficient de dilatation cubique négatif, entre 10° et 70°. Ce coefficient est représenté par une formule qui donnerait un changement de signe pour $t = -60°$. A cette température l'iodure d'argent présenterait un *minimum* de densité.

(¹) Fizeau, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 314 et 771.

Coefficients de dilatation linéaire des corps solides ([1]).

NOMS DES SUBSTANCES.	COEFFICIENTS.	NOMS DES SUBSTANCES.	COEFFICIENTS.
	Suivant Lavoisier et Laplace.		
Flint-glass anglais...	0,000008116	Or de départ........	0,000014660
Verre de France avec plomb............	0,000008719	Or recuit (titre de Paris).............	0,000015135
Tube de verre sans plomb............	0,000008969	Or non recuit.......	0,000015515
Verre de Saint-Gobain.	0,000008908	Cuivre..............	0,000017173
Acier non trempé....	0,000010792	Laiton.............	0,000018782
Acier trempé jaune, recuit à 65°.......	0,000012395	Argent (titre de Paris).	0,000019086
Fer doux forgé......	0,000012204	Argent de coupelle...	0,000019097
Fer rond passé à la filière............	0,000012350	Étain de Malacca....	0,000019376
		Étain de Falmouth...	0,000021729
		Plomb..............	0,000028423
	Suivant Ramsden.		
Tubes de verre blanc.	0,000007755	Cuivre jaune de Hambourg.............	0,000018550
Verge pleine id....	0,000008083	Fonte de fer.........	0,000011100
Cuivre jaune anglais en barre..........	0,000018930	Acier............ ...	0,000011445
	Suivant Borda.		
Cuivre rouge........	0,000017840	Platine.............	0,000008565
Fer....	0,000011560		

Suivant Dulong et Petit.

	Zéro à 100°.	Zéro à 300°.	Zéro à 200°.
Cuivre rouge........	0,000017182	0,000018832	"
Fer.................	0,000011821	0,000014684	"
Platine............	0,000008842	0,000009183	"
Règle de verre..	0,000008613	0,000010108	0,000009225

([1]) *Voir*, pour les résultats obtenus par divers expérimentateurs, *Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1877, p. 443 et suivantes.

Coefficients de dilatation linéaire des corps solides, d'après M. Fizeau (1)

$$\alpha = a + a'(t - 40).$$

Substances.	Valeurs de a (coefficient de dilatation à 40°)	Valeurs de a'
Carbone	0,00000118	+0,0000000144*
Charbon des cornues à gaz	0540	0110*
Graphite (de Batongol)	0786	0101*
Anthracite (de Pensylvanie)	2078	—0,0000000815
Houille de Charleroi	2782	+ 0295
Silicium cristallisé	0276	0146
Soufre (de Sicile), dilatation moyenne suivant la droite qui fait avec les axes des angles égaux	6413	3348
Sélénium (fondu)	3680	1115
Tellure (fondu)	1675	0575
Arsenic (sublimé)	0973	0281
Palladium (forgé, recuit)	1176	0132*
Platine (fondu)	0905	0106*
Platine-iridium (fondu; Ir, 0,08), métal du trépied à vif, employé pour la mesure des dilatations	0882	0076*
Or (fondu)	1443	0083*
Argent (fondu)	1921	0147*
Cuivre rouge, natif (du lac Supérieur)	1690	0183*
Cuivre rouge, des arts	1678	0205*
Cuivre jaune (Cu, 71,5; Zn, 27,7; Sn, 0,3; Pb, 0,5)	1859	0196*
Bronze (Cu, 86,3; Sn, 9,7; Zn, 4,0)	1782	0204*
Fer, doux des arts	1210	0185*
Fer, réduit par l'hydr. et comprimé	1188	205
Fer, météorique (de Caille)	1095	175*
Acier, fondu (français) trempé	1322	399
Acier, » » recuit	1101	124*
Acier, fondu (anglais) recuit	1095	152*
Fonte de fer (grise)	1061	137

(1) Extrait du tableau publié dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1877, p. 451 et suivantes. Dans la colonne a', les nombres marqués d'un astérisque sont ceux dont la détermination a paru la plus certaine.

Substances.		Valeurs de a (coefficient de dilatation à 40°)	a'
ıth cristallisé (rhomboèdre de 87°40')	α.....	0,00001621	—0,0000000209
	α'.....	1208	311
ıoine cristallisé (rhomboèdre de 117°8')	α.....	1692	094
	α'.....	0882	+ 134
b (fondu).....................		2924	239*
inium (fondu)................		2313	229*
de Saint-Gobain..............		0777	158*
e d'étain (cassitérite)..	α.....	0392	119*
	α'.....	0321	.076
z..................	α.....	0781	205*
	α'.....	1419	238*
don................	α.....	0619	205
	α'.....	0543	225
ligiste..............	α.....	0829	119
	α'.....	0836	262
e magnétique........	α.....	0235	864
	α'.....	3120	— 165
d'Islande...........	α.....	2621	+ 160
	α'.....	— 0540	087
gonite..............	α.....	+ 3460	337
	α'.....	+ 1719	368
	α''....	+ 1016	064
e d'argent cristallisé..	α.....	— 0397	— 427
	α'.....	+ 0065	+ 138
e d'argent fondu...............		— 0139	— 140*
ze blanche (de l'Australie)....................	α.....	+ 0592	183*
	α'.....	0484	153*
	α''.....	0414	168*
maline verte du Brésil.	α.....	0905	320*
	α'.....	0379	183*
aude (béryl).........	α.....	— 0106	114*
	α'.....	+ 0137	133*
path (orthose du Saint-thard)..............	α.....	— 0203	128
	α'.....	+ 1905	106
	α''.....	— 0151	146
e (fer de lance) de Montrtre................	α.....	4163	936
	α'.....	0157	109
	α''.....	2933	343

CHAPITRE IV.

DILATATION DES GAZ.

Historique. — Expériences de Gay-Lussac. — Lois qui en résultent. — Formules exprimant la relation entre le volume, la pression et la température d'un gaz. — Dilatations sous pression constante et à volume constant. — Expériences de M. Regnault. — Comparaison des résultats obtenus. — Dilatation des différents gaz. — Dilatation sous des pressions différentes.

HISTORIQUE. — EXPÉRIENCES DE GAY-LUSSAC. — Un très-grand nombre de physiciens, parmi lesquels il faut citer Hawksbée [1], Amontons [2], Lambert [3], de Luc [4] et Dalton [5], ont mesuré la dilatation de l'air entre 0 et 100 degrés. Les résultats qu'ils ont obtenus ne sont ni assez concordants ni assez exacts pour qu'on doive s'y arrêter. A l'époque où ces expériences étaient faites, on ignorait complétement l'art de dessécher les gaz, et nous ne devons pas nous étonner de l'imperfection de ces premiers essais.

Gay-Lussac [6] reprit ensuite la question; et, comme il fit autorité pendant longtemps, nous croyons utile de décrire et de discuter ses expériences. Il exécuta un premier travail, en

(1) Hawksbee, *Transactions philosophiques*, p. 93, 1708.

(2) Amontons, *Mémoires de l'Académie*, 1699 et 1702.

(3) Lambert, *Pyrométrie*, p. 12; Berlin, 1779.

(4) De Luc, *Recherches sur les modifications de l'atmosphère*, t. IV, Chap. III.

(5) Dalton, *Mémoires de la Société de Manchester* et *Annales de Gilbert*, t. XII, p. 313.

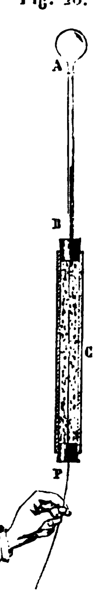
(6) Gay-Lussac, *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. XLIII, p. 137; *voir* aussi *Physique* de Biot, t. Ier, p. 182. Pour toutes les observations antérieures à Gay-Lussac, on peut consulter le *Dictionnaire de Physique* de Gehler, t. Ier, article *Ausdehnung*, ou les *Annales de Gilbert*, t. XXII, p. 257.

opérant comme ses devanciers sur des gaz qu'il ne desséchait pas ; il trouva les dilatations suivantes entre 0 et 100° :

Air.	Oxygène.	Azote.	Hydrogène.
0,375	0,3748	0,3749	0,3752

Bientôt après, craignant avec raison que l'humidité qu'ils contenaient n'eût altéré la dilatation de ces gaz, Gay-Lussac fit une étude spéciale de l'air sec par le procédé suivant. Il prépara un tube thermométrique en verre composé d'un réservoir sphérique et d'une tige longue, fine, bien calibrée et divisée en parties égales dans toute son étendue ; il l'emplit de mercure qu'il fit bouillir, ce qui chassa l'air et l'humidité, et il pesa séparément le mercure contenu dans la tige et celui qui emplissait le réservoir, ce qui lui permit de calculer le rapport de la capacité d'une division à celle de la boule, comme nous l'avons fait précédemment.

Fig. 26.

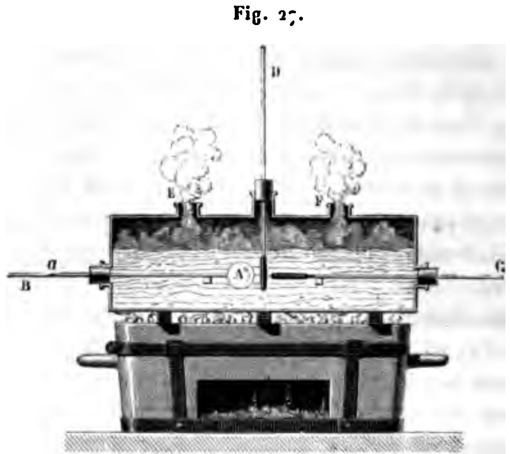


Pour introduire ensuite de l'air sec dans cet appareil (*fig.* 26), on ajustait à l'extrémité B un tube C plein de chlorure de calcium, on renversait le tout et l'on faisait tomber le mercure en introduisant et en agitant un fil de platine dans la tige AB. A mesure que le mercure sortait, il était remplacé par de l'air, et comme ce gaz avait séjourné dans le tube C, on admit qu'il s'y était entièrement desséché. A la fin de l'opération on laissait dans la tige une petite colonne de mercure qui devait servir d'index et de bouchon mobile pour séparer de l'atmosphère le gaz emprisonné dans l'appareil.

Ainsi préparé, le tube AB fut introduit horizontalement dans une caisse en fer-blanc qui reposait sur un fourneau (*fig.* 27) ; on la remplissait d'abord de glace et on l'échauffait ensuite. Des thermomètres C et D faisaient connaître la température, et des agitateurs la rendaient uniforme ; à mesure qu'elle s'élevait, le gaz se dilatait, l'index *a* s'avançait, et en notant ses positions,

d'abord à zéro, ensuite à des températures de plus en plus élevées, on connaissait les volumes apparents de l'air. On fit ensuite une série de mesures en laissant la caisse se refroidir, et, tous les résultats étant corrigés de la dilatation du verre et des variations de pression, Gay-Lussac retrouva pour la dilatation de l'air sec le nombre 0,375, qu'il avait déjà obtenu pour l'air humide. Il admit alors que la présence de la vapeur d'eau n'avait point d'influence et que ses premières expériences étaient exactes aussi bien pour les autres gaz que pour l'air.

Fig. 27.



D'autre part, et avant Gay-Lussac, Davy (1) avait fait quelques expériences sur l'air comprimé et raréfié, et il avait annoncé que la dilatation reste constante entre les mêmes limites de température, quelle que soit la pression du gaz. Dès lors, pour résumer les expériences de Davy et les siennes, Gay-Lussac énonça les trois lois suivantes, qui portent son nom :

1° Tous les gaz se dilatent également;

2° Leur dilatation est indépendante de la pression;

3° La dilatation commune de tous les gaz est de 0,375 entre zéro et 100°.

Depuis ces travaux, plusieurs physiciens furent ramenés à la

(1) DAVY, *Transactions philosophiques*, t. II, p. 204; 1823.

même étude. Dulong et Petit (¹) d'abord s'en occupèrent indirectement par une méthode nouvelle. Voulant comparer à de hautes températures la marche des thermomètres à air et à mercure, ils mesuraient la dilatation totale Δ_t et la divisaient par 0,00375. Le quotient obtenu exprimait la température du thermomètre à air, et ils la comparaient à celle que le thermomètre à mercure marquait dans la même enceinte. On voit que ces physiciens n'avaient pas l'intention, comme ils le disent eux-mêmes, de mesurer de nouveau le coefficient de l'air sur la valeur duquel ils ne conservaient aucun doute; ils admettaient le nombre 0,375, mais tout en l'admettant ils disent formellement qu'ils l'ont vérifié et retrouvé. Cependant, comme ils ne citent aucun nombre qui leur soit propre, on peut penser que cette vérification, qui ne leur inspirait aucun intérêt, puisqu'ils étaient convaincus d'avance, leur parut sans importance et ne les arrêta pas longtemps.

Enfin M. Pouillet (²) revint au même sujet et imagina, sous le nom de *pyromètre à air*, un appareil propre à mesurer la dilatation de l'air. Les expériences qu'il exécuta lui donnèrent un coefficient moindre que 0,375; mais il n'en fit connaître le résultat que longtemps après, et ses travaux ne parurent point d'abord avoir contredit les recherches précédentes.

Après de si nombreux travaux, les lois de Gay-Lussac purent être et furent en effet considérées comme irrévocablement établies, et les physiciens, croyant en même temps à l'exactitude parfaite de la loi de Mariotte, furent conduits à penser que tous les gaz ont des propriétés physiques identiques. Cette croyance, qui était trop absolue, comme nous le verrons bientôt, fut partagée par tout le monde, adoptée en principe et considérée comme le fondement de toutes les conceptions théoriques que l'on imagina sur la constitution des gaz. Mais, pendant que ces idées régnaient, Rudberg (³) fit entrer tout à coup la question dans une phase nouvelle en contestant l'exactitude des expériences précédentes.

(¹) Dulong et Petit, *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. II, p. 244.
(²) Pouillet, *Traité de Physique*, 4ᵉ éd., t. Iᵉʳ, p. 255.
(³) Rudberg, *Ann. de Poggendorff*, XLI et XLIV.

Si, en effet, on discute attentivement l'appareil de Gay-Lussac, on y découvre plusieurs causes d'erreur. Il est probable d'abord que l'air dont on le remplissait n'était pas absolument desséché, et il est certain d'un autre côté que l'index de mercure n'adhérant point au tube, puisque ce métal ne mouille pas le verre, il y avait entre sa surface et celle du tube une gaîne d'air interposée à travers laquelle un peu de gaz devait s'échapper de l'appareil ou y rentrer, suivant qu'il y avait un excès de pression à l'intérieur ou à l'extérieur. C'est ce que M. Regnault ([1]) a directement prouvé. Ces causes d'erreur ayant dû nécessairement avoir leur effet, il devenait indispensable de recommencer les expériences de Gay-Lussac en mettant à profit les appareils plus précis que l'on avait inventés, en utilisant surtout les procédés de dessiccation nouveaux que l'on avait découverts, procédés qui ont joué leur rôle dans l'étude des gaz. C'est là ce que fit Rudberg.

Le grand progrès que l'on doit à Rudberg ne vient pas des appareils dont il se servit : c'étaient ceux de Dulong et de M. Pouillet; il résulte presque exclusivement du soin minutieux avec lequel l'appareil thermométrique était desséché. En général, Rudberg le mettait en rapport avec une machine pneumatique, le chauffait à 100°, le vidait, y laissait entrer de l'air sec et recommençait cette opération cinquante à soixante fois avant d'admettre que le gaz fût suffisamment desséché; après cela il mesura la dilatation, et il la trouva égale à 0,3646.

Pour expliquer une aussi grande différence entre ses mesures et celles de Gay-Lussac, Rudberg étudia l'air sans le dessécher, et sa dilatation fut égale à 0,384 dans une première épreuve et à 0,390 dans une seconde expérience. On vit alors clairement qu'il y avait dans tous les travaux précédents une cause d'erreur commune et très-grave. On reconnut que l'intérieur du vase était recouvert à zéro d'une couche d'humidité qui passait à l'état de vapeur quand on chauffait à 100°, et que la dilatation du gaz s'augmentait de l'expansion de cette vapeur. Cela étant

([1]) Regnault, *Relation des expériences*, etc., t. I, p. 1, et *Mémoires de l'Académie*, t. XXI.

démontré, M. Magnus [1] en Allemagne et M. Regnault en France continuèrent, en 1841, la révision commencée par Rudberg. Nous allons résumer les travaux de M. Regnault, qui sont les plus complets.

FORMULES EXPRIMANT LA RELATION ENTRE LE VOLUME, LA PRESSION ET LA TEMPÉRATURE D'UN GAZ. — Deux causes peuvent faire varier le volume d'un corps : le changement de la pression qu'il supporte et le changement de sa température. La deuxième de ces causes est en quelque sorte la seule à considérer pratiquement dans le cas des solides et des liquides, dont la compressibilité est excessivement faible; mais les deux causes produisent, dans le cas des gaz, des effets du même ordre de grandeur et qu'il convient de considérer séparément.

La compressibilité d'un gaz dont la température est maintenue invariable est régie par la loi de Mariotte. Nous avons vu que cette loi ne s'applique à aucun gaz d'une manière absolument rigoureuse, mais que, pour les gaz permanents et pour des pressions voisines de la pression atmosphérique, elle s'approche beaucoup d'être vraie.

On peut admettre aussi que la dilatation d'un gaz permanent dont la pression demeure constante et dont la température change est régie par la loi de Gay-Lussac, tout au moins dans un intervalle de température peu étendu. Il résulte de là une relation générale entre la pression, le volume et la température d'une même masse de gaz.

Soient, en effet, V, H, t, V', H', t' deux systèmes de valeurs des trois éléments caractéristiques; d'après la loi de Gay-Lussac, les volumes du gaz à zéro sous les pressions H et H' sont respectivement $\frac{V}{1+\alpha t}$, $\frac{V'}{1+\alpha t'}$; et, d'après la loi de Mariotte, on a entre ces volumes et les pressions correspondantes la relation

$$\frac{V}{1+\alpha t} H = \frac{V'}{1+\alpha t'} H',$$

---

[1] MAGNUS, *Ann. de Poggendorff*, t. LV; *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XII, p. 661, et aussi *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VI, p. 330.

c'est-à-dire que l'on a entre V, H et t la relation

$$\frac{VH}{1+\alpha t} = \text{const.} \tag{1}$$

Cette relation (1) serait rigoureusement exacte si les lois de Mariotte et de Gay-Lussac étaient absolument vraies. Mais si, comme les expériences les plus précises l'ont démontré, ces lois ne sont que très-approchées, même pour les gaz permanents, la relation (1) n'est elle-même qu'approchée et ne peut plus être admise pour de larges variations de la température et de la pression : il faut, dans ce cas, substituer à la relation (1) une relation plus complexe

$$F(V, H, t) = 0, \tag{2}$$

sur laquelle nous ne savons absolument rien *a priori*. Pour étudier la marche de cette fonction, il faudra observer séparément la manière dont varie un des trois éléments V, H, t quand on fait varier les deux autres d'une manière indépendante : par exemple, mesurer l'accroissement de volume produit par l'élévation de température quand on laisse la pression constante, et l'accroissement de pression qui accompagne l'échauffement sous volume constant. Il est commode d'exprimer les résultats de cette étude de la manière suivante.

Supposons d'abord H constant, et posons

$$V_0 = \frac{V}{1+\alpha_1 t},$$

d'où

$$\alpha_1 = \frac{V - V_0}{V_0 t}. \tag{3}$$

α_1 est ce qu'on appelle le *coefficient moyen de dilatation sous pression constante* entre zéro et $t°$. Si la formule (1) était rigoureusement exacte, α_1 serait une constante; nous considérerons dans ce qui suit la quantité α_1 comme une fonction de la température et de la pression.

Supposons ensuite V constant, et posons de même

$$H_0 = \frac{H}{1+\alpha_2 t},$$

$$\alpha_2 = \frac{H - H_0}{H_0 t}.$$

représente l'accroissement de pression d'une masse de gaz ›nt la pression initiale est 1 et dont le volume demeure con- ant, quand la température s'élève de 1°. On désigne cette iantité α_2 sous le nom de *coefficient de dilatation à volume* ›*nstant.*

Si la formule (1) était exacte, on aurait $\alpha_2 = \alpha_1$. Cette égalité est pas rigoureusement vérifiée, et de plus α_2 varie avec la mpérature et le volume de l'unité de masse du gaz.

C'est à M. Regnault que revient l'honneur d'avoir établi le ·emier les distinctions que nous venons de spécifier. C'est ıssi à lui que sont dues les expériences les plus complètes ont la dilatation des gaz par la chaleur ait été l'objet.

EXPÉRIENCES DE M. REGNAULT (1). — Ces expériences ont été xécutées par plusieurs méthodes différentes (2) : nous en tudierons trois. Dans la première, M. Regnault, employant un ıppareil imaginé par Dulong et Petit, et qui avait aussi servi à Rudberg, a voulu surtout vérifier les résultats obtenus par ses devanciers, et fixer la valeur moyenne du coefficient de dilatation de l'air, que l'on doit employer couramment dans les conditions où la formule (1) est applicable : dans cette méthode, le volume et la pression sont tous deux laissés variables. La deuxième et la troisième méthode se rapportent à la dilatation sous volume constant et à la dilatation sous pression constante.

PREMIÈRE MÉTHODE. — L'expérience se compose de trois opérations distinctes que nous allons décrire successivement.

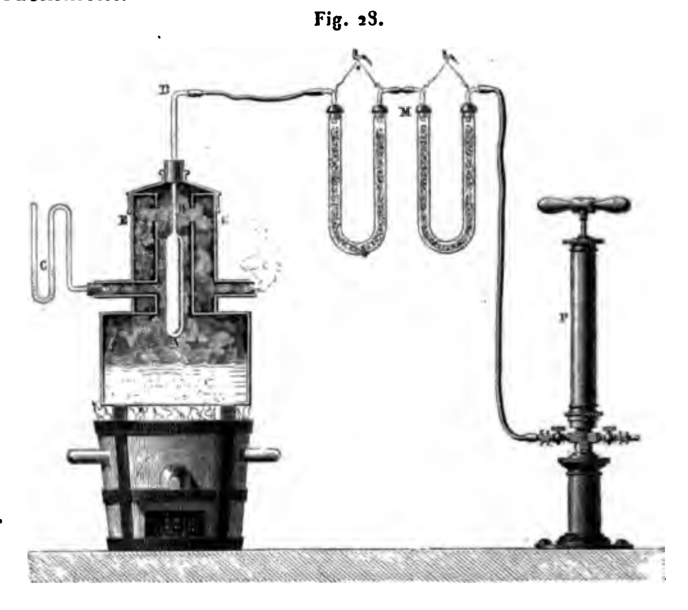
---

(1) *Relation des expériences*, etc., t. I, p. 1 à 121, ou *Mémoires de l'Académie*, t. XXI. Le même Mémoire a été publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. V, p. 5 et 51, et t. VI, p. 53 et 68.

(2) M. Regnault décrit cinq séries d'expériences faites avec des appareils différents.

I. On dispose un vase en verre ADB (*fig.* 28) qui a la forme d'un thermomètre à poids, et l'on détermine : 1° sa capacité $\frac{P}{D}$ en pesant le poids P de mercure qu'il contient à zéro; 2° son coefficient de dilatation k par la méthode générale décrite précédemment.

Fig. 28.



II. On introduit le tube dans une étuve en laiton, qui se compose d'une chaudière cylindrique contenant de l'eau, d'un tube vertical qui s'élève en son milieu et d'un autre tube plus large E enveloppant le premier et formant autour de lui un manchon qui empêche son refroidissement. C'est dans le tuyau intérieur que l'on fait plonger le tube AB, en le fixant par un bouchon dans le couvercle. Le tout repose sur un fourneau, et, quand on chauffe jusqu'à faire bouillir l'eau, la vapeur monte autour de AB, redescend dans le manchon en passant par les ouvertures supérieures D et s'échappe ensuite par un orifice latéral.

L'extrémité B du tube thermométrique est effilée en pointe et ouverte ; on la raccorde par un tuyau de caoutchouc avec

ıe série de tubes en U remplis de pierre ponce calcinée, imbée d'acide sulfurique concentré, et l'on fait communiquer le ›rnier de ces tubes avec une petite pompe à main P, que nous ons décrite tome Ier. On fait le vide, puis on laisse rentrer ıir et l'on recommence vingt à trente fois l'opération en mettant ı peu d'intervalle entre deux évacuations consécutives. A ıaque fois il est clair que l'on enlève de l'air humide pour isser rentrer de l'air sec, et, comme la chaleur favorise l'éva›ration de l'eau qui adhère au verre, on finit par enlever toute ıumidité qu'il y avait dans AB.

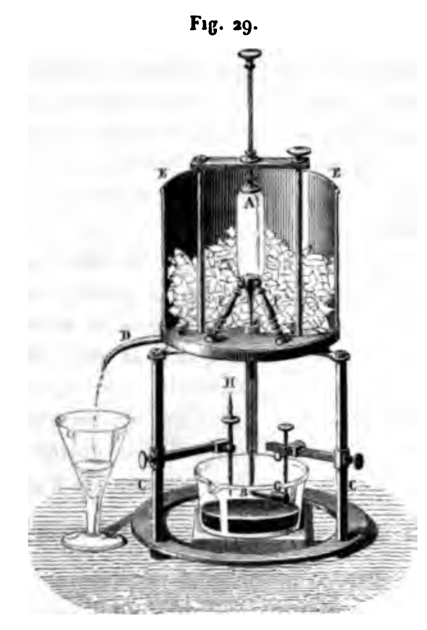
Après la dernière rentrée d'air sec, on détache le tube de ıoutchouc du thermomètre à air et l'on ferme la pointe au oyen d'un chalumeau. On a emprisonné ainsi dans le tube ıe certaine quantité d'air sec qui est à la pression H de l'atosphère et à la température T de l'ébullition de l'eau sous ›tte pression. La pression H est mesurée par le baromètre que ›n observe au moment même; la température T est donnée ır des Tables que nous ferons connaître, et le volume de l'air ›t égal à celui du tube à T° ou à $\frac{P}{D}(1+kT)$. En rameınt ce volume à zéro, c'est-à-dire en le divisant par $(1+\alpha T)$ le multipliant par H, on a le premier membre de l'équa›n (1), qui doit être constant,

$$\frac{P}{D}\frac{1+kT}{1+\alpha T}H.$$

III. Il faut ensuite porter ce gaz à la température de zéro, ce ıi se fait dans l'appareil dessiné (*fig.* 29). Il repose sur une ıse métallique d'où s'élèvent trois colonnes carrées C, C; elles ›utiennent un plateau circulaire à rebord, percé d'un trou en ›n milieu et muni d'un tube de déversement D. Ce plateau ›nne appui lui-même à deux tiges verticales reliées à leur ımmet par une traverse EE. Aussitôt que le tube thermométriıe est refroidi, on le transporte dans ce nouvel appareil, on ıgage sa tige dans le trou du milieu où on le maintient avec s deux moitiés d'un bouchon percé; on le place verticaleent, le réservoir A en haut et la tige B en bas; enfin, pour le ‹er invariablement, on le serre en A par une vis à extrémité

concave que l'on abaisse, et on le cale au-dessus du plateau par trois tiges inclinées F qui sont terminées par des têtes de vis mobiles. Ce genre de supports ne permet ni mouvements verticaux ni déplacements latéraux.

Fig. 29.



Au-dessous du plateau descend verticalement d'abord, puis se recourbe à angle droit, la tige B du vase thermométrique dont on a fermé l'extrémité. Vis-à-vis de cette extrémité, on voit une petite cuiller en fer G, qui est remplie de cire molle, qui se règle par des supports mobiles et peut glisser le long d'une coulisse horizontale; quand on fera avancer cette cuiller, elle rencontrera la pointe qui alors pénétrera dans la cire molle et s'y fixera.

Les choses étant ainsi disposées, on place tout ce système au-dessus et autour d'un vase plein de mercure dans lequel plongent et la cuiller et le tube BG. Alors, avec des pinces de fer, on casse la pointe G, et le mercure remonte aussitôt dans la tige et jusque dans le réservoir A, puisque l'air y est refroidi. On couvre ensuite le plateau d'un manchon de verre EE que l'on remplit de glace, et, après quelques minutes d'attente, le gaz ayant pris la température de zéro, on fait avancer la cuiller vers la pointe G qui se ferme dans la cire molle où on la laisse. Dans cette nouvelle phase de l'expérience, la même quantité d'air est encore contenue dans le vase AB; mais elle y est à zéro sous une pression et avec un volume moindres que précédemment, et il faut mesurer ce volume et cette pression. On peut d'ailleurs enlever la glace et le manchon qui la contenait; car, la pointe demeurant bouchée, l'air

se réchauffe sans que pour cela son volume augmente et que le mercure descende.

Pour que l'on puisse aisément mesurer la pression, l'appareil est muni d'une vis à deux pointes H que l'on fait affleurer sur le niveau extérieur du mercure et qui permet de relever au cathétomètre la hauteur totale h du mercure soulevé dans le tube. Si H' est à ce moment la hauteur barométrique, $H' - h$ est la pression de l'air à zéro. Pour avoir le volume de cet air, on commence par éloigner la cuiller avec précaution, et, comme une petite quantité de cire a pénétré dans la pointe et qu'elle la maintient bouchée, on peut sans danger enlever le tube. En le portant dans la balance, on trouve le poids p du mercure rentré; $\frac{P-p}{D}$ représente le volume occupé à zéro par l'air sous la pression $H' - h$, et le produit $\frac{P-p}{D}(H' - h)$, qui doit être constant, est le deuxième nombre de l'équation (1); en l'égalant au premier, que nous avons trouvé précédemment, on détermine a par la relation

$$\frac{P}{D}\frac{1+kT}{1+\alpha T}H = \frac{P-p}{D}(H' - h).$$

Quatorze mesures très-concordantes entre elles ont donné à M. Regnault le nombre 0,36623; il ne s'en est point contenté. Il y a toujours en effet des causes d'erreur inconnues, même dans les expériences les plus soignées, et il est utile de modifier les appareils, afin de changer le sens et l'étendue de ces erreurs; car si, malgré cette modification des instruments, les résultats restent constants, il est probable que les inexactitudes soupçonnées sont négligeables. M. Regnault changea donc le tube à air; il lui donna une capacité beaucoup plus considérable et lui adapta une tige très-longue. De cette façon, quand l'air se contractait par le refroidissement, le mercure s'élevait très-haut dans la tige et le gaz avait à zéro et à 100° des volumes sensiblement égaux, mais des pressions très-différentes. Néanmoins le coefficient fut trouvé égal à 0,36633, c'est-à-dire qu'il fut sensiblement égal au précédent.

On remarquera que ces deux nombres sont plus forts que

celui de Rudberg. M. Regnault explique cette différence par une observation qui avait échappé à Rudberg. Au moment où l'on casse sous le mercure la pointe effilée du tube, une certaine quantité d'air provenant de la gaîne gazeuse qui enveloppe l'extérieur de ce tube pénètre à l'intérieur par un effet de succion et souvent divise la colonne de mercure en parties discontinues. On conçoit qu'après cette rentrée anormale le volume à zéro devient trop considérable et que la dilatation calculée se trouve trop faible. M. Regnault évita cette cause d'erreur en entourant le tube d'un anneau de laiton amalgamé, qui était mouillé par le mercure, ou en couvrant la surface extérieure de ce liquide avec une couche d'acide sulfurique.

DEUXIÈME MÉTHODE : DILATATION SOUS VOLUME CONSTANT. — Cet élément a été étudié par Rudberg, Magnus et M. Regnault. Le pyromètre à air de Rudberg a été perfectionné par ces deux derniers expérimentateurs et employé par eux sous deux formes un peu différentes ([1]).

L'appareil de M. Regnault, tel que l'École Polytechnique le possède, se compose de deux parties distinctes : une chaudière et un manomètre (*fig.* 30).

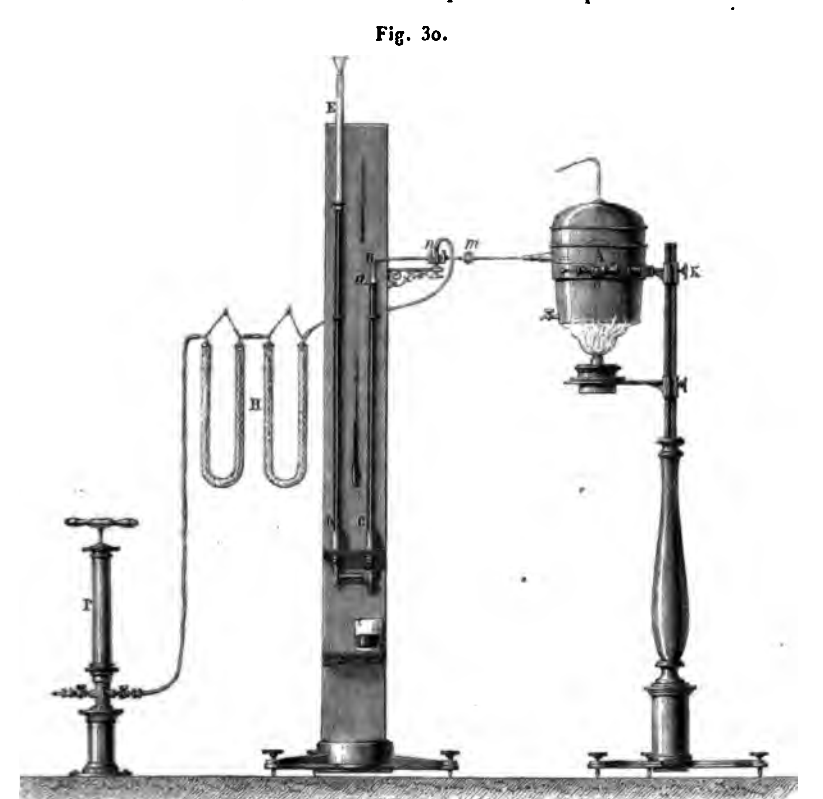
La chaudière A est un vase de laiton dans lequel on met de l'eau ou de la glace : elle se ferme par un couvercle muni d'un tube pour donner issue à la vapeur ; elle est supportée par un pied de fonte le long duquel elle peut être élevée ou abaissée et fixée par une vis K ; elle peut se mouvoir en outre dans une coulisse horizontale O, ce qui permet de la faire avancer ou reculer et de l'amener à la position qu'il convient de lui donner ; enfin elle est chauffée par une grosse lampe à alcool, qui est supportée par le même pied, que l'on peut également faire monter ou descendre et qui sert à mettre l'eau en ébullition.

([1]) L'appareil employé par Magnus ne diffère de celui de M. Regnault que par le procédé employé pour maintenir constant le volume de l'air.

La tige recourbée du pyromètre porte un trait de repère et vient s'engager dans une cuvette analogue à celle du baromètre de Fortin, et dans laquelle s'engage aussi la branche ouverte du tube manométrique. On maintient le volume de l'air constant dans le pyromètre, en refoulant du mercure dans les deux tubes, au moyen de la vis de fond dont la cuvette est munie.

Le manomètre est disposé comme celui du voluménomètre que nous avons déjà décrit tome Ier. Il est constitué par deux tubes de verre égaux en diamètre : l'un DE droit, vertical et ouvert ; l'autre BC, terminé à son sommet par un tube B*n* horizontal et fin ; tous deux mastiqués à leur partie inférieure

Fig. 30.



dans une pièce en fer munie d'un robinet à trois voies. On pourra, par conséquent, ou faire communiquer les deux branches entre elles, ou fermer le conduit qui les réunit, ou faire écouler le mercure de l'une et de l'autre, suivant la position qu'on donnera au robinet. On a eu soin de dessécher parfaitement ce manomètre en mastiquant les tubes après les avoir chauffés et en les remplissant aussitôt après avec du mercure

sec et encore chaud. Je supposerai dans ce qui va suivre que le mercure affleure dans la branche BC à un repère a marqué à son sommet.

Voici maintenant comment les expériences sont conduites. On prend pour réservoir de gaz un ballon A de $\frac{3}{4}$ de litre environ ; on soude à son col un tube cylindrique étroit, et l'on commence par exécuter avec cet appareil les opérations du thermomètre à poids, ce qui fait connaître sa capacité à zéro V et le coefficient k de sa dilatation. Ensuite on le place en A au centre de la chaudière, en faisant passer sa tige par une tubulure horizontale et l'y fixant par un bouchon. Puis on dispose le manomètre vis-à-vis de la chaudière, et, grâce aux pièces qui permettent de déplacer celle-ci, on amène la tige Am précisément dans le prolongement de nB. On réunit enfin ces deux tubes par un robinet ou mieux par un simple tube à trois voies mastiqué avec soin, dont la troisième tubulure communique avec des tubes à dessiccation H, et par leur intermédiaire avec une pompe à main P.

On dessèche le ballon par le procédé qui a été précédemment employé, c'est-à-dire qu'après avoir fait bouillir l'eau dans la chaudière et fermé la branche BC par le robinet inférieur, afin d'immobiliser la colonne de mercure, on enlève l'air humide pour le remplacer par de l'air sec. Après avoir répété l'opération un grand nombre de fois, on refroidit le ballon, d'abord en le couvrant d'eau, ensuite en l'entourant de glace; et, quand il est arrivé à la température de zéro, on ferme avec du mastic, ou en tournant le robinet n, la communication qui existait entre l'appareil et les tubes à dessiccation. On note à ce moment la hauteur barométrique H.

L'air que l'on vient d'emprisonner ainsi est à la pression H; il se compose de deux parties : la première est contenue dans le ballon, son volume est V et sa température zéro; la deuxième remplit l'espace compris entre la paroi de la chaudière et le manomètre jusqu'en a. On a jaugé séparément chacun des tubes qui composent cet espace, et comme il est extrêmement petit, n'étant guère que la millième partie de la capacité totale, on peut admettre qu'il est constant, égal à v, et qu'il a en tous ses points la température t de l'atmosphère;

la pression à laquelle il serait soumis à zéro, son volume demeurant constant, serait $\frac{H}{1+\alpha_2 t}$.

Pour passer à la seconde phase de l'expérience, il suffit de porter de nouveau l'eau de la chaudière à l'ébullition. L'air se dilatant fait baisser le mercure au-dessous de a ; mais on ramène le niveau à ce repère en ajoutant du mercure dans la branche ouverte, et, quand l'état stationnaire est établi, on mesure au cathétomètre la différence h des niveaux dans le manomètre et la hauteur barométrique H'. Alors la pression de l'air est $H'+h$, et la température T d'ébullition de l'eau sous la pression H' est donnée par les Tables. La portion d'air contenue dans le ballon occupe maintenant à T° un volume $V(1+kT)$, très-peu différent de V. Si on le refroidissait à volume constant, sa pression deviendrait $\frac{H'+h}{1+\alpha_2 T}$ et l'air qui occupe le volume v acquerrait de même la pression $\frac{H'+h}{1+\alpha_2 t'}$, t' étant la température de l'atmosphère. On a donc, en appliquant à zéro la loi de Mariotte et la loi du mélange des gaz,

$$\left(V+\frac{v}{1+\alpha_2 t}\right)H=\left[\frac{V(1+kT)}{1+\alpha_2 T}+\frac{v}{1+\alpha_2 t'}\right](H'+h).$$

Pour déterminer α_2, on remplace α_2 par la valeur α obtenue dans la méthode précédente, dans les termes très-petits $\frac{v}{1+\alpha_2 t}$ et $\frac{v}{1+\alpha_2 t'}$, ce qui est parfaitement légitime, et l'on tire de la formule $1+\alpha_2 T$ et enfin α_2. On peut d'ailleurs, si on le désire, porter ensuite cette valeur de α_2 dans les termes correctifs et tirer de l'équation une deuxième, puis une troisième valeur de α_2, jusqu'à ce qu'en continuant encore les valeurs obtenues ne changent plus. C'est la méthode dite des *approximations successives*. M. Regnault a trouvé par cette nouvelle série d'expériences le nombre 0,36645.

En rapprochant maintenant les nombres 0,36623, 0,36633, 0,36645, qui ont été fournis par les trois séries d'expériences précédentes, on voit qu'ils ne diffèrent pas sensiblement entre eux; et, si l'on se rappelle les précautions dont s'est entouré

M. Regnault et la diversité des méthodes qu'il a suivies, on demeurera convaincu que le nombre moyen 0,3663 doit être substitué au coefficient 0,375 qui avait été obtenu par un procédé imparfait et sur de l'air incomplétement desséché. Nous voilà donc déjà conduits à abandonner l'un des résultats qu'avait établis Gay-Lussac.

TROISIÈME MÉTHODE : DILATATION SOUS PRESSION CONSTANTE. — Nous arrivons enfin à l'étude de la dilatation sous pression constante, à laquelle se rapportaient les expériences de Gay-Lussac. M. Regnault est le seul expérimentateur qui ait étudié ce sujet avec toute la précision désirable.

Nous emploierons encore le même appareil manométrique: nous préparerons le ballon comme précédemment; nous mesurerons de la même manière les données de l'expérience à zéro, et nous aurons pour volume à zéro de l'air du ballon V et pour celui de l'air du tube $\frac{v}{1+\alpha_1 t}$, le tout sous la pression H.

Mais, quand nous chaufferons l'air dans l'eau bouillante, nous laisserons le niveau baisser librement, au lieu de le ramener au repère constant, et nous laisserons écouler du mercure jusqu'à ramener l'égalité de niveau dans les deux branches du manomètre. L'air conservera ainsi la pression atmosphérique qui est sensiblement constante, et son volume s'agrandira de l'espace que le mercure abandonne, espace qu'il est facile de jauger [1].

---

[1] On peut reprocher à ce mode d'expérimentation qu'une très-notable partie du gaz étudié échappe à l'élévation de température, ce qui nécessite l'emploi d'un terme correctif de valeur considérable. M. Mendeleeff a récemment cherché à éviter cet inconvénient (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXII, p. 450), en opérant à peu près de la manière suivante. Le récipient à air est muni par le bas d'un tube en U, dans lequel on peut introduire du mercure. Le gaz étant échauffé à 100 degrés, on amène le niveau du mercure dans ce tube en regard d'un trait de repère placé le plus près possible de l'endroit où le tube sort du bain de vapeur. On entoure ensuite le vase de glace; la pression de l'air qu'il contient diminue, mais on la ramène à sa valeur initiale en ajoutant du mercure par le tube en U. La diminution de volume de l'air sous pression constante est mesurée par la quantité de mercure introduite et que l'on peut faire écouler jusqu'au trait de repère, à l'aide d'un robinet à trois voies, dont est muni le tube en U.

MM. Mendeleeff et Kaiander ont ainsi trouvé $\alpha_1 = 0,0036843$ pour des valeurs

Ramenant encore tous les volumes à zéro, puis appliquant à

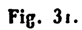
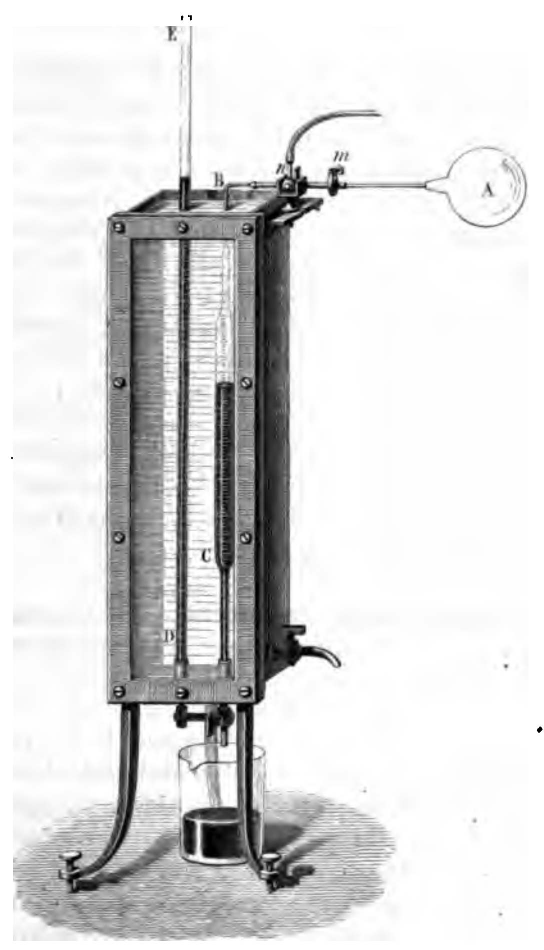


Fig. 31.



cette température les lois de Mariotte et du mélange des gaz, on

de H comprises entre $749^{mm},7$ et $767^{mm},4$. Ce nombre est très-notablement supérieur à celui qu'avait trouvé M. Regnault, ce qui peut inspirer quelques doutes relativement à l'exactitude des expériences de M. Mendeleeff.

obtient l'équation

$$\left(V + \frac{v}{1 + \alpha_1 t}\right) H = \left(V \frac{1 + kT}{1 + \alpha_1 T} + \frac{v'}{1 + \alpha_1 t'}\right) H' ;$$

elle diffère de la précédente en ce que h est égal à zéro et que v' remplace v dans le second membre ; v' représente d'ailleurs le volume compris entre la paroi de la chaudière et le sommet du mercure dans la deuxième période de l'expérience. On voit que cette fois tout l'effet de la dilatation est de transporter de l'air dans le manomètre, et que tout l'effort de l'observateur consiste à mesurer avec le plus grand soin v' et t'. Or, comme avec le manomètre précédent les températures que l'on mesurait dans l'air étaient variables et ne pouvaient se déterminer avec précision, on remplace cet instrument par un autre qui est représenté *fig.* 31. Il est maintenu dans un vase en tôle galvanisée plein d'eau, dont la face antérieure est fermée par une glace ; on agite cette eau, on en mesure la température t', qui demeure constante, et l'on a jaugé à l'avance le tube BC, ce qui permet de mesurer le volume v' (¹). M. Regnault a trouvé par cette méthode le nombre 0,36706.

COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS. — Ce résultat exprime la dilatation quand le volume du gaz augmente librement sans que sa pression change. C'est la dilatation vraie, *à pression constante et à volume variable,* et l'on voit qu'elle est plus grande que la dilatation à volume constant. Il n'est pas possible de penser qu'une différence aussi considérable doive être attribuée aux erreurs d'observation ; car les deux modes d'opération sont presque les mêmes, et l'appareil n'a point changé. Il est même possible de faire à la fois les deux mesures en ramenant d'abord au repère a le volume échauffé et en diminuant ensuite la pression jusqu'à la rendre égale à celle de

(¹) On peut calculer α_1 par la méthode des approximations successives, ainsi que nous l'avons fait pour α_1 ; mais il est plus exact, à cause de la grandeur du terme en v', de résoudre l'équation en la considérant comme du second degré et de ne remplacer α_1 par une valeur approximative que dans le terme en v.

l'atmosphère. Les erreurs que l'on peut commettre dans cette double mesure sont évidemment les mêmes; et, puisque l'on n'obtient pas le même nombre, c'est que la différence des deux coefficients est réelle.

On s'explique, et l'on aurait pu prévoir, cette inégalité des deux dilatations. La fonction $F(V, H, t) = 0$, qui caractérise un gaz, est complétement définie, quand on connaît : 1° la relation qui existe entre V et H pour une valeur particulière de t, par exemple $t = 0$, c'est-à-dire la loi de la compressibilité du gaz à zéro ; 2° la relation entre V et t pour toutes les valeurs de H, c'est-à-dire la loi de la dilatation sous pression constante pour toutes les valeurs de la pression [1]. Il en résulte que la loi de la dilatation sous volume constant est une conséquence de la loi de la dilatation sous pression constante et de la loi de la compressibilité [2]. Si la loi de Mariotte était rigoureusement vraie, nous avons déjà reconnu que les deux coefficients de dilatation du gaz seraient identiques. Voyons ce qui doit arriver quand on admet, comme l'expérience nous l'enseigne, que les gaz se compriment plus que ne l'indique la loi de Mariotte.

Soient V_t et H_t le volume et la pression d'un gaz à t degrés; on peut le ramener à zéro, soit en laissant sa pression H_t constante, et alors son volume devient $\frac{V_t}{1 + \alpha_1 t}$, soit en laissant son volume constant V_t, et alors sa pression diminue et devient $\frac{H_t}{1 + \alpha_2 t}$. Or on sait, d'après les expériences sur la loi de

---

(1) On peut, si l'on veut, considérer V, H et t comme des coordonnées courantes. Alors l'équation

$$F(V, H, t) = 0$$

représente une surface. La relation entre V et H pour $t = 0$ donne l'équation d'une section plane de cette surface (directrice); et la relation entre V et t pour chaque valeur particulière de H, l'équation d'une deuxième section plane (génératrice) qui, glissant sur la première, engendre la surface, laquelle se trouve ainsi complétement déterminée.

(2) *Voir*, dans la deuxième Partie de la *Chaleur*, la relation générale entre les coefficients de dilatation à volume constant, à pression constante, et le coefficient de compressibilité.

Mariotte, que

$$\frac{V_t \dfrac{H_t}{1+\alpha_1 t}}{\dfrac{V_t}{1+\alpha_2 t} H_t} > 1, \quad \text{par suite} \quad 1+\alpha_1 t > 1+\alpha_2 t,$$

d'où il résulte que α_1, le coefficient à pression constante, doit être plus grand que α_2, le coefficient à pression variable, et c'est justement ce que l'expérience vient de nous apprendre. On peut maintenant prévoir que, plus un gaz liquéfiable s'éloignera de la loi de Mariotte, plus α_1 différera de α_2, et que l'hydrogène, qui s'en écarte en sens inverse, devra offrir des résultats opposés, c'est-à-dire que la dilatation à pression constante devra être plus petite qu'à pression variable. On voit combien se complique déjà une question que l'on était habitué à considérer comme élémentaire. Nous allons la voir devenir moins simple encore en suivant M. Regnault dans l'étude des autres gaz.

DILATATION DES DIFFÉRENTS GAZ (1). — Les divers gaz qui ont été examinés ont été purifiés avec un soin particulier. On les introduisait dans l'appareil à manomètre, et les observations ne différaient en rien de celles qui ont été faites sur l'air. Nous n'avons donc qu'à résumer les résultats :

Dilatation entre zéro et 100 *degrés.*

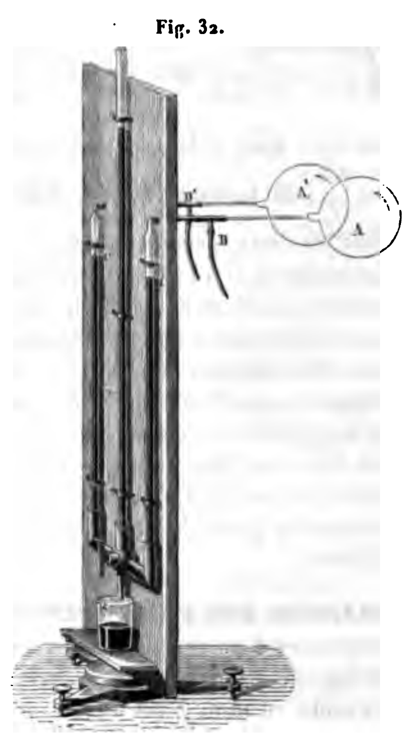
	Sous volume constant	Sous la pression constante d'une atmosphère.
Hydrogène	0.3667	0.3661
Air	0.3665	0.3670
Azote	0.3668	
Oxyde de carbone	0.3667	0.3669
Acide carbonique	0.3688	0.3710
Protoxyde d'azote	0.3676	0.3719
Acide sulfureux	0.3845	0.3903
Cyanogène	0.3829	0.3877

(1) REGNAULT, *Relation des expériences*, etc., t. Ier, p. 74 et 172, et *Mémoires de l'Académie*, t. XXI.

; remarquer d'abord que ces résultats vérifient que nous venons de formuler, c'est-à-dire qu'il r deux coefficients de dilatation, l'un à volume re à pression constante, que pour tous les gaz ibles le premier est plus petit que le second, et se présente pour l'hydrogène, qui se comprime oi de Mariotte ne l'indique.

eau précédent met en évidence un fait encore t : c'est que la dilatation des divers gaz est iné- it plus considérable que leur compressibilité est Il faut donc loi de dila- omme on a au nombre ir Gay-Lus- tait trop im- que M. Re- s cherché à vidence par ce positive. allons A et és V et V', ie possible; dans une ère et les fit tous deux hes fermées manomètre branches se s un même er et com- ivec un seul estiné à me- ion. Suppo- d'abord chargé ces deux ballons avec de l'air à mercure soit réglé à deux repères *a* et *a'* placés eau. Quand on chauffera à T°, il faudra, pour ra- ure aux mêmes repères, établir entre les deux

Fig. 32.



branches une différence de hauteur h pour le premier ballon et h' pour le second. On aura les deux équations

$$\left(V + \frac{v}{1+\alpha_2 t}\right) H = \left[\frac{V(1+kT)}{1+\alpha_2 T} + \frac{v}{1+\alpha_2 t'}\right](H'+h),$$

$$\left(V' + \frac{v'}{1+\alpha_2 t}\right) H = \left[\frac{V'(1+kT)}{1+\alpha_2 T} + \frac{v'}{1+\alpha_2 t'}\right](H'+h');$$

ce qu'on peut écrire

$$\left(\frac{V}{v} + \frac{1}{1+\alpha_2 t}\right) H = \left(\frac{V}{v}\,\frac{1+kT}{1+\alpha_2 T} + \frac{1}{1+\alpha_2 t'}\right)(H'+h),$$

$$\left(\frac{V'}{v'} + \frac{1}{1+\alpha_2 t}\right) H = \left(\frac{V'}{v'}\,\frac{1+kT}{1+\alpha_2 T} + \frac{1}{1+\alpha_2 t'}\right)(H'+h').$$

Il est clair que, si les repères ont été choisis de telle sorte que $\frac{V}{v} = \frac{V'}{v'}$, la hauteur h sera égale à h', et qu'on ramènera à la fois les deux niveaux aux deux repères avec un même excès de pression $h = h'$. On détermina dès lors les repères par cette condition, puis on fit l'expérience et l'on vit qu'en effet les deux niveaux revenaient en même temps en a et en a'. Les choses étant ainsi réglées, on conserva de l'air dans l'un des ballons, mais on chargea l'autre avec de l'acide sulfureux, et l'on trouva que la pression nécessaire pour faire remonter le mercure en a dans l'air était moindre que celle qui le ramenait en a' dans l'acide sulfureux. Cette expérience différentielle prouve sans contestation possible que l'air est moins dilatable que l'acide sulfureux.

DILATATION SOUS DES PRESSIONS DIFFÉRENTES ([1]). — Après ces expériences il ne restait plus rien des lois autrefois admises, si ce n'est celle que l'on doit à Davy. Il fallait donc savoir si elle est exacte ou non, c'est-à-dire chercher si les dilatations des gaz sont indépendantes de leur pression. Cela n'était plus probable, et nous allons voir que cela n'est pas vrai. Pour le dé-

([1]) *Mémoires de l'Académie*, t. XXI, et *Relation des expériences*, etc., t. Ier, p. 96.

ontrer, M. Regnault continua de suivre la deuxième et la oisième méthode; seulement il employait des manomètres lus élevés et il enfermait le gaz dans le réservoir sous des ressions plus hautes ou plus basses que celle de l'atmosphère. l mesura la dilatation à volume et à pression constants, et voici es résultats qu'il a trouvés :

Dilatation à volume constant.

AIR.			ACIDE CARBONIQUE.		
Pressions à zéro.	Pressions à 100°.	100 α_1.	Pressions à zéro.	Pressions à 100°.	100 α_1.
mm	mm		mm	mm	
109,72	149,31	0,36482	758,47	1034,54	0,36856
174,36	237,17	0,36513	901,09	1230,37	0,36943
266,06	395,07	0,36542	1742,93	2387,72	0,37523
374,67	510,35	0,36587	3589,07	4759,03	0,38598
375,23	510,95	0,36572			
760,00	//	0,36650			
1678,40	2286,09	0,36760			
1692,53	2306,23	0,36800			
2144,18	2924,04	0,36894			
3655,66	4992,09	0,37091			

Dilatation à pression constante.

HYDROGÈNE.	AIR.	ACIDE CARBONIQUE.	ACIDE SULFUREUX.
mm	mm	mm	mm
760... 0,36613	760... 0,36706	760... 0,37099	760... 0,3903
2545... 0,36616	2525... 0,36944	2520... 0,38455	980... 0,3980
	2620... 0,36964		

On voit par le premier de ces tableaux que l'air a été l'objet d'expériences très-étendues. On a mesuré sa dilatation à volume constant, à des pressions initiales comprises entre 109 et 3655mm, et le coefficient a varié de 0,36482 à 0,37091, en pre-

nant la valeur connue 0,36650 à 760^{mm}. On peut donc dire que la dilatation de ce gaz augmente ou diminue en même temps que la pression. L'acide carbonique se comporte de la même manière et présente des variations encore plus grandes.

M. Regnault a mesuré ensuite la dilatation vraie à volume variable, sous des pressions constantes de plus en plus élevées. Le deuxième tableau montre qu'elle n'a pas varié pour l'hydrogène, mais qu'elle a augmenté sensiblement pour l'air, beaucoup pour l'acide carbonique et très-rapidement pour l'acide sulfureux.

Ces résultats viennent heureusement confirmer les inductions auxquelles avait été conduit M. Regnault par son travail sur la loi de Mariotte, inductions que nous avons exposées tome Ier. Nous disions alors que, vraisemblablement, les gaz liquéfiables perdaient de leur compressibilité si on les échauffait; qu'à une certaine température on les verrait suivre la loi de Mariotte, et que, plus échauffés encore, ils s'en écarteraient en sens inverse, comme le fait l'hydrogène à la température ordinaire. C'est précisément ce que démontrent les expériences précédentes.

Prenons à zéro un gaz V_0, H_0; comprimons-le à cette température jusqu'à V_1, H_1 : on sait que $\frac{V_0 H_0}{V_1 H_1}$ est plus grand que l'unité. Chauffons maintenant ce gaz dans chacun de ces deux états jusqu'à la même température t, et il deviendra $V_0(1+\alpha_1 t)H_0$ et $V_1(1+\alpha'_1 t)H_1$, α_1 et α'_1 étant les coefficients de dilatation sous les pressions constantes H_0 et H_1. Le rapport précédent deviendra $\frac{V_0 H_0}{V_1 H_1}\frac{1+\alpha_1 t}{1+\alpha'_1 t}$. Or, comme α'_1 est plus grand que α_1, la valeur de ce rapport aura diminué depuis zéro jusqu'à $t°$; elle pourra donc se rapprocher de l'unité, lui devenir égale et être plus petite que 1; ce qui veut dire que, la température augmentant, le gaz se rapprochera de la loi de Mariotte, la suivra et finira par s'en écarter inversement, comme le fait l'hydrogène.

Nous pouvons, pour terminer, résumer en quelques mots tous les résultats des expériences précédentes. Il est probable que, si tous les gaz suivaient la loi de Mariotte, ils auraient une

ion commune, égale à peu près à celle de l'hydrogène et
ndante de leur pression; mais, comme leur compressi-
est, en général, plus rapide, variable avec leur nature et
ssante quand la température augmente, ils possèdent
ilatation inégale, d'autant plus grande qu'ils sont plus
essibles, qui croît avec la pression, et l'on est obligé de
uer deux coefficients, l'un à volume constant, l'autre à
on constante. Telle est la vérité expérimentale. On a pu
quer toutefois que les différences entre les diverses dila-
s sont tres-faibles, et l'on pourra, dans les applications,
rver l'usage de la loi de Mariotte et continuer l'emploi
formule générale de dilatation que nous avons fait con-
, à la condition d'y remplacer le coefficient α par la valeur
nvient à chaque gaz et aux conditions dans lesquelles il
acé.

CHAPITRE V.

DE LA MESURE DES TEMPÉRATURES.

Évaluation des températures au moyen de la dilatation d'un corps quelconque. — Choix du thermomètre à air. — Comparaison des thermomètres à gaz entre eux. — Comparaison des thermomètres à air et à mercure. — Mesure des hautes températures. — Mesure des basses températures. — Thermomètres différentiels. — Thermomètres à maximum et à minimum. — Thermomètres enregistreurs. — Thermomètres métalliques. — Pyromètres.

ÉVALUATION DES TEMPÉRATURES AU MOYEN DE LA DILATATION D'UN CORPS QUELCONQUE. — Jusqu'ici nous avons supposé qu'on employait pour mesurer les températures, soit un thermomètre à air, soit un thermomètre à mercure comparé au thermomètre à air, mais nous n'avons donné aucune raison pour justifier notre choix. Nous avons maintenant tous les éléments nécessaires pour traiter ces questions et pour discuter les conditions auxquelles il faut s'assujettir dans la mesure des températures: c'est ce que nous allons faire, après avoir résumé d'abord les principales conséquences des études précédentes.

1° Tous les corps se dilatent. Nous sommes convenus de mesurer le degré d'échauffement ou la température par la dilatation.

2° Nous avons pris comme points de repère conventionnels deux températures fixes : l'une celle de la glace fondante, que nous avons désignée par zéro; l'autre de l'eau bouillante, que nous avons appelée 100°.

3° La dilatation d'un thermomètre quelconque étant Δ_{100} entre zéro et 100°, et son coefficient moyen étant $\frac{\Delta_{100}}{100} = k$, on

convient de dire que la température t est

$$1, \quad 2, \quad 3, \quad \ldots, \quad t^{\circ},$$

quand la dilatation est

$$k, \quad 2k, \quad 3k, \quad \ldots, \quad kt.$$

En général on peut écrire

$$t = \frac{\Delta}{k},$$

ce qui veut dire que la température est mesurée par la dilatation observée du thermomètre rapportée à une unité convenue, le coefficient moyen de dilatation entre zéro et 100°.

4° On peut construire un thermomètre avec une substance quelconque : il suffit de le disposer de manière à mesurer la dilatation et de le graduer comme on vient de le dire; la température qu'il marquera sera toujours égale au quotient de la dilatation par le coefficient moyen. Supposons qu'on ait adopté le thermomètre à air.

5° La dilatation des divers corps solides ou liquides à des températures marquées par le thermomètre à air s'exprime en général par une formule

$$\Delta_1 = at + bt^2 + ct^3 + \ldots,$$

dans laquelle on peut remplacer t par sa valeur $\frac{\Delta}{k}$, ce qui donne

$$\Delta_1 = a\frac{\Delta}{k} + b\left(\frac{\Delta}{k}\right)^2 + c\left(\frac{\Delta}{k}\right)^3 + \cdots.$$

Quand on a *mesuré* la dilatation Δ_1 d'un corps, on n'a donc fait rien autre chose que de la *comparer* à la dilatation Δ de l'air placé dans les mêmes conditions d'échauffement, et la formule précédente prouve que Δ et Δ_1 ne sont pas proportionnels. On a trouvé de plus que chaque substance satisfait à une formule et à une loi particulière de dilatation.

6° Si l'on construit un thermomètre avec un quelconque des corps étudiés, la température t_1 qu'il donne est exprimée par $\frac{\Delta_1}{k_1}$, et l'on aura

$$t_1 = \frac{\Delta_1}{k_1} = \frac{a}{k_1}t + \frac{b}{k_1}t^2 + \frac{c}{k_1}t^3 + \cdots,$$

ce qui montre que, placés dans la même enceinte, tous les thermomètres formés de substances différentes donneront des températures inégales, excepté aux points fixes zéro et 100. Il faut savoir maintenant quel est celui qui mérite la préférence.

La question de choisir et de graduer les thermomètres est une de celles qui ont le plus occupé les physiciens depuis Drebbel et les académiciens de Florence. Il serait sans intérêt comme sans utilité de reproduire ici les discussions surannées auxquelles elle a donné lieu. Ce n'est qu'à partir de Dulong et Petit qu'elle fut rationnellement discutée, et c'est à partir de cette époque que nous en suivrons les progrès.

Dulong et Petit ([1]) se sont demandé si le long usage qu'on en a fait justifie suffisamment l'emploi du thermomètre ordinaire, et s'il n'y a point quelque raison théorique pour préférer une autre substance au mercure. Voici comment ils ont raisonné.

Quelle que soit la cause de la chaleur, on conçoit qu'elle s'accumule dans les corps en des proportions plus ou moins considérables et qui peuvent être mesurées. Ainsi 1gr de charbon brûlé dans l'oxygène développe une certaine quantité de chaleur qui peut s'accumuler dans un corps; $\frac{1}{2}$ gramme en donne moitié moins et $\frac{1}{4}$ de gramme en produit le quart. En général, des quantités de chaleur peuvent être inégales et se comparer entre elles, comme toutes les grandeurs, par des procédés qui nous occuperont dans la suite et dont il suffit pour le moment de concevoir la possibilité. Cela posé, la quantité de chaleur absorbée par un thermomètre qui s'échauffe est un phénomène corrélatif de la dilatation, mais il n'y a, *a priori*, aucune raison de supposer qu'à des dilatations égales correspondent des quantités de chaleur absorbée égales elles-mêmes. C'est à l'expérience qu'il faut demander ce qui en est, et c'est ce qu'ont fait Dulong et Petit. Ils ont mesuré, d'une part, les dilatations de plusieurs corps, depuis zéro jusqu'à 100 et depuis zéro jusqu'à 300°, et d'autre part les quantités de chaleur qu'absorbent des poids égaux de ces substances, en passant aussi de zéro à 100 et de zéro à 300; ils ont trouvé que les dilatations

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. II, p. 240 et suiv.

n'étaient pas proportionnelles aux chaleurs absorbées. Nous rapportons leurs résultats dans le tableau suivant. Pour chaque substance, la première colonne donne la fraction Δ du volume à zéro dont le corps se dilate; la seconde la chaleur Q absorbée par kilogramme du corps, et la troisième le rapport $\frac{Q}{\Delta}$ qui devrait être constant si la proportionnalité avait lieu.

Température du thermomètre à air.	VERRE.			FER.			CUIVRE.		
	Dilatation.	Chaleur absorbée.	Rapport.	Dilatation.	Chaleur absorbée.	Rapport.	Dilatation.	Chaleur absorbée.	Rapport.
100	$\frac{100}{38700}$	100 (0,177)	6850,0	$\frac{100}{28200}$	100(0,1098)	3096,4	$\frac{100}{19400}$	100(0,0949)	1841,1
300	$\frac{300}{32900}$	300 (0,190)	6251,0	$\frac{300}{22700}$	300(0,1218)	2764,8	$\frac{300}{17700}$	300(0,1013)	1793,0

Température du thermomètre à air.	PLATINE.			MERCURE.		
	Dilatation.	Chaleur absorbée.	Rapport.	Dilatation.	Chaleur absorbée.	Rapport.
100	$\frac{100}{37700}$	100(0,0355)	1338,4	$\frac{100}{5550}$	100(0,0330)	183,15
300	$\frac{300}{36300}$	300(0,0355)	1288,6	$\frac{300}{5200}$	300(0,0350)	174,90

On voit donc que la chaleur absorbée est loin d'être proportionnelle à la dilatation, et, s'il est permis d'étendre à toutes les substances les résultats des expériences précédentes, on peut dire qu'il existe entre la dilatation et la chaleur absorbée une relation compliquée et tout à fait inconnue, et que, si l'on forme des thermomètres avec des corps quelconques, leur dilatation mesure conventionnellement la température sans indiquer en aucune façon la chaleur qu'ils absorbent. Les indications thermométriques sont donc entièrement empiriques et n'ont en général aucune signification théorique.

Cependant, si l'on pouvait trouver quelques substances exceptionnelles qui satisfissent à la condition de se dilater proportionnellement à la quantité de chaleur qu'elles reçoivent, ce seraient elles qu'il faudrait choisir pour le thermomètre, puisque

la température marquée par cet instrument mesurerait en même temps la chaleur qu'il absorbe et qu'il aurait ainsi une raison d'être théorique dont les autres sont dépourvus. Or, à l'époque où Dulong et Petit faisaient ces recherches, ils admettaient et croyaient avoir démontré que les gaz se dilatent et se compriment également, quelle que soit leur nature ou leur pression; ils en concluaient tout naturellement que leur dilatation est uniquement causée par la force expansive de la chaleur et que la force attractive de leurs molécules est nulle. De là à admettre une loi de proportionnalité entre la chaleur et la dilatation des gaz, il n'y avait qu'un pas, et, bien qu'ils ne l'aient pas explicitement franchi, ils regardaient cette proportionnalité comme très-probable. Partant de cette pensée, ils admirent qu'il était plus simple d'exprimer les températures par la dilatation de l'air, attendu que toutes les lois doivent être fonction des quantités de chaleur ou de la dilatation des gaz qui leur est proportionnelle. C'est pour cette raison théorique qu'ils ont adopté le thermomètre à air.

Ils font remarquer cependant, et très-judicieusement, que cet instrument ne possède point tous les avantages qu'on peut s'en promettre; car, s'il mesure les chaleurs qu'il absorbe, il ne mesure pas celles qu'absorbent d'autres corps solides ou liquides quand on les porte aux mêmes degrés d'échauffement; cela résulte, en effet, du tableau précédent. Les recherches de M. Regnault (¹) ont confirmé les idées de Dulong et Petit. Ayant mesuré avec un grand soin les chaleurs spécifiques des gaz, il a trouvé que ces substances absorbent des quantités de chaleur indépendantes de leur pression et toujours proportionnelles à la dilatation qu'ils éprouvent, c'est-à-dire à la température mesurée par cette dilatation. Il y a donc une raison de convenance théorique pour adopter le thermomètre à gaz.

Mais les physiciens ont dû s'attacher aussi à une autre condition tout expérimentale et aussi essentielle : c'est que les thermomètres doivent toujours être *comparables*, c'est-à-dire que deux instruments établis à diverses époques, en divers

(¹) *Relation des expériences*, etc., t. Iᵉʳ, p. 163, et *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXI.

lieux, par divers observateurs, doivent être absolument identiques. Nous sommes, par conséquent, conduits à nous préoccuper de cette condition, à adopter les thermomètres qui la réalisent le mieux et à rejeter ceux qui n'y satisfont pas. Nous allons dès lors étudier séparément et comparer entre eux les divers instruments que l'on a construits.

THERMOMÈTRES A AIR. — Pour réaliser un thermomètre à air, on peut employer tous les appareils qui ont servi à mesurer la dilatation des gaz, les porter de zéro à la température T que l'on veut déterminer, mesurer la pression et le volume du gaz à ces deux phases de l'expérience, écrire la formule qui servait précédemment à calculer le coefficient α de dilatation, remplacer α par sa valeur dans cette formule et la résoudre par rapport à la température T.

Nous pouvons faire usage à volonté de l'une des trois méthodes employées par M. Regnault : nous aurons trois thermomètres à air correspondants, également acceptables *a priori*.

Après bien des essais, M. Regnault (¹) a définitivement adopté le thermomètre fondé *sur la dilatation de l'air sous volume constant*, tel qu'il est représenté par la *fig.* 30.

Nous allons résumer les opérations qu'il faut faire pour trouver la température. Le ballon qui servait de réservoir pourra prendre toutes les formes que l'on voudra, celle d'un tube allongé ou celle d'un vase sphérique, suivant la disposition particulière des enceintes au milieu desquelles on le plongera et dont on voudra obtenir la température. Dans tous les cas, il faudra préalablement déterminer le volume à zéro V de ce réservoir et son coefficient de dilatation k.

Il sera réuni ensuite avec le manomètre au moyen d'un tube à trois branches n, et le volume v compris entre l'extrémité du réservoir et le repère a sera mesuré une fois pour toutes. Enfin, après avoir séché l'appareil avec soin et l'avoir rempli de gaz à zéro, on fermera le tube à trois branches en notant à ce moment la pression H du manomètre. La masse d'air enfermée

(¹) *Relation des expériences*, etc., t. Ier, p. 163, et *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXI.

est proportionnelle au produit

$$\left(V + \frac{v}{1 + \alpha_2 t}\right) H.$$

Il sera bon de faire une expérience en portant le réservoir dans l'eau bouillante, et, en ramenant le niveau du mercure au repère a, de mesurer la nouvelle pression $H' + h$ du gaz :

$$\left(V + \frac{v}{1 + \alpha_2 t}\right) H = \left[\frac{V(1 + kT)}{1 + \alpha_2 T} + \frac{v}{1 + \alpha_2 t'}\right](H' + h').$$

Cette formule servira à calculer la valeur exacte α_2 du coefficient moyen de dilatation qui convient au gaz enfermé dans l'appareil.

Quand on voudra mesurer ensuite la température inconnue d'une enceinte dans laquelle l'appareil sera placé, on opérera comme on vient de le faire dans l'eau bouillante, et l'équation précédente, dans laquelle le premier membre est constant, servira à calculer T. La *fig.* 13 offre en CDEF un exemple de cet appareil.

On reconnaît sans peine en quoi cette méthode est supérieure à celle qui consisterait à définir la température par la *dilatation de l'air à pression constante*, et à l'aide d'un thermomètre analogue à l'appareil employé par M. Regnault pour l'étude de cette dilatation (*fig.* 31) [1]. Dans un tel appareil, la quantité de gaz sur laquelle on opère est essentiellement variable, et par conséquent la sensibilité de l'appareil n'est pas constante.

---

[1] Dulong et Petit ont employé dans leurs recherches un thermomètre de ce genre (*fig.* 12). C'est un vase plein d'air sec dont le réservoir occupe toute la hauteur du manchon et qui se prolonge par un tube recourbé et gradué GH, jusqu'à venir affleurer à la surface d'un bain de mercure. Tant que la température s'élève, une portion de l'air est expulsée, et ce qui reste demeure à la pression atmosphérique; quand elle est stationnaire, on soulève la cuvette pour faire plonger l'extrémité H dans le mercure; et, quand elle baisse, ce mercure remonte dans l'appareil à une hauteur que l'on mesure. Il est facile de calculer ensuite la relation qui existe entre les deux états du gaz à T° où il a été porté d'abord, et à t^0, où on le ramène par le refroidissement : on connaît α_1, on en déduit T.

Dans un grand nombre de cas, on emploie un thermomètre identique à celui qui a servi à M. Regnault dans sa première méthode, pour l'étude du coefficient de dilatation de l'air. On se rappelle que c'était un tube en verre jaugé à zéro, plein d'air sec, ouvert à son extrémité et qu'on échauffait dans l'enceinte dont on voulait mesurer la température T. On le fermait à la lampe en observant la pression H; on le refroidissait ensuite dans un appareil analogue à celui de la *fig.* 29; et, en cassant la pointe sous le mercure, il remontait d'une hauteur h à la température de zéro. On voit que le procédé expérimental est celui que nous avons décrit précédemment, et l'on calcule T par la formule

$$\frac{P}{D}\frac{1+kT}{1+\alpha T}H = \frac{P-p}{D}(H'-h).$$

COMPARAISON DES THERMOMÈTRES A GAZ. — Nous devons maintenant rechercher si deux thermomètres à gaz construits dans des conditions dissemblables donnent des températures identiques. Pour le savoir, M. Regnault en préparait deux, et il comparait les résultats accusés par l'un et par l'autre. Le premier fut d'abord chargé d'air à $\frac{1}{2}$ atmosphère environ. Le second fut rempli du même gaz à la pression de 2 atmosphères; les coefficients moyens α et α' de l'air à ces deux pressions furent préalablement déterminés en plaçant les deux thermomètres dans la glace fondante et dans l'eau bouillante; puis les deux appareils furent plongés dans une enceinte commune dont on éleva progressivement la température. A des moments déterminés, on rendait l'échauffement stationnaire, puis on observait les deux appareils, et l'on calculait pour chacun d'eux la température du bain. Le premier donnait T, le deuxième T', et l'on reconnut que dans tous les cas ces températures furent égales. Les thermomètres à air sont donc comparables, lors même qu'ils sont chargés d'air à des pressions très-différentes.

M. Regnault changea ensuite le gaz de l'un des thermomètres; il le remplaça successivement par l'hydrogène, l'acide carbonique et l'acide sulfureux; il recommença la comparaison des deux appareils et calcula T et T' en introduisant dans la formule les coefficients α et α' particuliers à chacun des gaz

employés. Les températures furent encore les mêmes avec l'air et l'hydrogène, avec l'air et l'acide carbonique, mais sensiblement inégales, avec l'air et l'acide sulfureux, comme on peut le voir par le tableau suivant :

Thermomètre à air.	Thermomètre à acide sulfureux.
0°	0°
92,63	92,63
98,12	98,12
102,45	102,38
185,42	184,20
257,17	254,93
299,90	297,18
310,31	307,41

Mais, pour les gaz permanents, on peut indifféremment les substituer l'un à l'autre.

Enfin il faut tenir compte de l'influence de la matière du réservoir; pour cela, M. Regnault en a modifié la substance et comparé les indications de deux instruments possédant des réservoirs, l'un en cristal, l'autre en verre; tous deux étant remplis du même gaz, ils donnèrent les mêmes résultats, et cela est facile à comprendre. Il est bien vrai que les dilatations du verre et du cristal suivent des lois différentes et ne sont pas proportionnelles; mais le défaut de proportionnalité de ces deux dilatations n'intervient que comme une cause d'erreur extrêmement petite et tout à fait négligeable : la différence des indications ne dépasse pas 0°,5 à la température de 350°, et par conséquent disparaît absolument devant les erreurs inévitables de l'expérience. Cette raison seule suffirait à motiver le choix du thermomètre à air, à l'exclusion des thermomètres à liquide.

Après ces épreuves, le thermomètre à air peut être considéré comme un instrument parfaitement comparable, puisqu'en variant successivement les éléments dont on le compose, on ne cesse pas d'obtenir la même valeur de T dans des enceintes également chauffées. Ce thermomètre est donc irréprochable, puisque, d'une part, la température qu'il indique est parfaitement définie, et que, de l'autre, elle mesure la chaleur qu'il absorbe depuis zéro jusqu'à cette température. Mais il a l'im-

mense inconvénient d'exiger, pour chaque mesure de T, une expérience complète et délicate.

COMPARAISON DES THERMOMÈTRES A AIR ET A MERCURE. — Pour éviter cet inconvénient, Dulong et Petit imaginèrent de se servir du thermomètre à mercure et de ramener les indications de celui-ci à celles du thermomètre à gaz par une Table de correction. Ils furent ainsi conduits, pour construire cette Table, à comparer un thermomètre à air avec un thermomètre à mercure. Ils admirent, sans avoir essayé de le démontrer, que ce dernier instrument est toujours identique et que la Table une fois construite servirait pour tous les thermomètres à mercure, quels qu'ils fussent. Ils placèrent alors dans une même enceinte deux thermomètres, l'un à poids, l'autre à air, et les chauffèrent en même temps. Ils reconnurent que ces instruments marchaient d'accord entre — 36 et + 100°, mais qu'au delà l'appareil à mercure était en avance sur l'instrument à gaz. Nous avons donné (p. 66) quelques termes de cette comparaison.

Malheureusement la Table de correction donnée par Dulong et Petit ne s'applique qu'au thermomètre dont ils se sont servis. Il ne peut en être autrement, puisque la dilatation apparenté du mercure, sur l'observation de laquelle est fondée la mesure des températures, est un effet complexe résultant de la dilatation du mercure (élément invariable) combinée avec la dilatation du verre (élément variable). M. Regnault a montré expérimentalement quelle est l'importance des discordances que l'on peut ainsi prévoir.

Il recueillit des tubes en verre, très-différents par leur provenance, par leur composition, par leurs propriétés physiques, et qui avaient évidemment des dilatations très-inégales, puis il en fit des thermomètres à poids. Il reconnut alors que ces divers instruments étaient loin de marcher d'accord; certains, dont les enveloppes étaient de verre, différaient peu du thermomètre à gaz, pendant que d'autres, préparés avec du cristal à base de plomb, marquaient des températures notablement plus élevées. Ceux dont la composition chimique est la même donnent sensiblement les mêmes nombres; mais, comme cette

identité de composition est rarement réalisée, on obtiendra rarement des appareils concordants. Le thermomètre à mercure manque donc, dans les températures élevées, de la qualité la plus essentielle, celle d'être toujours identique, et l'on en jugera par le tableau suivant :

TEMPÉRATURE du thermomètre à air.	TEMPÉRATURE DU THERMOMÈTRE A MERCURE.			
	Cristal.	Verre ordinaire.	Verre vert.	Verre de Suède.
100	100,00	100,00	100,00	100,00
120	120,12	119,25	120,08	120,04
140	140,29	139,85	140,21	140,11
160	160,52	159,74	160,40	160,20
180	180,80	179,63	180,60	180,33
200	201,25	199,70	200,80	200,50
220	221,82	219,80	221,21	220,75
240	242,55	239,90	241,60	241,16
260	263,44	260,20	"	"
280	284,48	280,52	"	"
300	305,72	301,08	"	"
320	327,25	321,80	"	"
350	360,50	354,00	"	"

M. Is. Pierre (¹) a été plus explicite encore. Ayant comparé entre eux des thermomètres à tige, formés de verre ou de cristal et construits avec le même soin, il trouva que ces instruments ne sont point rigoureusement d'accord même entre zéro et 100°.

Puisqu'il est démontré qu'à des températures élevées les thermomètres à mercure ne sont point tous comparables, il faut de toute nécessité rejeter leur emploi. Cette conclusion est aussi instructive pour l'avenir qu'elle est fâcheuse pour le passé; car, d'une part, elle nous montre combien il faut se défier de cet instrument, et, de l'autre, elle nous avertit que dans tous les travaux anciens les températures ne sont point définies,

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. V, p. 427.

puisque la provenance, la composition et l'état du verre des thermomètres nous sont inconnus.

On pourra cependant continuer à faire usage du thermomètre à mercure, d'abord entre — 36 et + 100°, puisque entre ces limites il reste sensiblement comparable; et même à des températures supérieures, mais à la condition de commencer par graduer l'instrument spécial que l'on emploie en le comparant avec le thermomètre à air, et par construire une courbe ou une Table qui permette de passer de ses indications à celle du thermomètre à gaz. Mais cette Table ne s'appliquera qu'à cet instrument particulier et ne sera pas générale, comme l'avaient pensé Dulong et Petit.

MESURE DES HAUTES TEMPÉRATURES. — Pour les températures supérieures à celle de l'ébullition du mercure, il faut nécessairement effectuer toutes les déterminations à l'aide du thermomètre à gaz. Mais à une température élevée le verre se ramollit, et il faut donner au thermomètre d'autres enveloppes.

M. J. Prinsep [1] employait, dès 1827, un thermomètre à air avec réservoir en or pour évaluer quelques températures importantes ; il fixa celle du rouge à 650° et celle de la fusion de l'argent à environ 1000°. En 1836, M. Pouillet détermina, avec un thermomètre à air et à réservoir en platine, les températures suivantes :

Rouge naissant........	525°	Orangé foncé........	1100°
Rouge sombre.........	700	Blanc................	1300
Cerise................	900	Blanc éblouissant.....	1500

Depuis cette époque, MM. Henri Sainte-Claire Deville et Troost ont montré qu'à une très-haute température le platine devient perméable aux gaz [2]. En effet, en faisant passer un courant d'air par un tube de platine entouré d'un manchon de porcelaine qui était rempli d'hydrogène, et en chauffant dans

[1] PRINSEP, *Philosophical Transactions*, 1828, et *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XL, p. 247.

[2] DEVILLE et TROOST, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 257.

un four le système ainsi préparé, ils ont constaté que l'hydrogène pénétrait dans le tube et s'y combinait avec l'oxygène de l'air pour former de l'eau. Cette propriété du platine doit en faire rejeter l'usage dans les thermomètres à air; aussi MM. Deville et Troost ont-ils toujours opéré avec des réservoirs en porcelaine. La forme qu'ils préfèrent est celle d'un ballon sphérique d'environ 300 centimètres cubes de capacité, à col court, verni sur ses deux surfaces, et auquel on soude, après l'avoir jaugé, un tube capillaire en porcelaine. Celui-ci est mastiqué dans un tube capillaire en cuivre qu'on peut rendre aussi long qu'on le désire et qui aboutit à la partie manométrique de l'appareil.

Pour employer des réservoirs en porcelaine, il faut connaître la dilatation de cette substance. MM. Deville et Troost ont déterminé le coefficient de dilatation de la porcelaine de Bayeux. Ils ont trouvé que, chauffée au blanc, elle éprouve une dilatation permanente par suite d'une vitrification partielle, mais sans que son coefficient normal soit sensiblement changé. De 1000 à 1400°, ce coefficient se maintient entre 0,0000160 et 0,0000170 ; vers 1500°, il monte à 0,0000200 et se rapproche de la dilatation du verre.

MM. Deville et Troost (¹) ont aussi employé la méthode des pesées; et, pour lui donner toute la précision dont elle est susceptible, ils emploient comme substance thermométrique la vapeur d'iode, dont la densité est égale à 127 fois celle de l'hydrogène.

On tare un ballon de porcelaine, muni d'un bouchon conique, et l'on y introduit une certaine quantité d'iode. L'appareil est ensuite placé dans le bain dont on veut avoir la température et il y séjourne assez longtemps pour que tout l'iode en excès soit chassé du ballon : celui-ci demeure donc rempli de vapeur d'iode à la température inconnue x, et sous la pression H de l'atmosphère. On soude le bouchon conique au col du ballon à l'aide du chalumeau, on laisse l'appareil revenir à la température ambiante, et on le porte sur le plateau de la balance. On obtient

(¹) Deville et Troost, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LVIII, p. 263.

ainsi la différence d du poids de l'iode que contient le ballon, et du poids de l'air qui le remplissait d'abord à la température et à la pression H'. La température x est donnée par la formule

$$d = 1,293\left(\frac{H}{760}\,\frac{1+kx}{1+\alpha x}\,D - \frac{H'}{760}\,\frac{1}{1+\alpha t}\right)V,$$

dans laquelle D désigne la densité normale de la vapeur d'iode, et V le volume du ballon. Ce dernier élément est déterminé par un jaugeage à l'eau.

Il est bien évident que ces diverses méthodes ne peuvent fournir les valeurs des hautes températures qu'avec une approximation assez limitée, surtout à cause de l'incertitude qui règne sur la valeur ou coefficient de dilatation cubique k de la porcelaine à une haute température ([1]). Aussi MM. Deville et Troost se sont-ils bornés à conserver dans les résultats qu'ils publient le chiffre des dizaines de degrés ; il serait illusoire de chercher une précision plus grande.

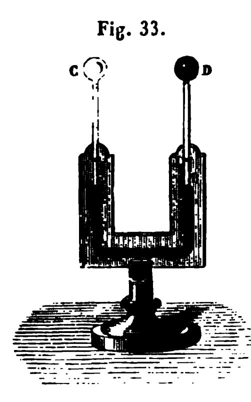
Mesure des basses températures. — Quand on ne peut mesurer directement, à l'aide du thermomètre à air, les températures inférieures au point de congélation du mercure, on a recours à des thermomètres fondés sur la dilatation apparente dans le verre de liquides, tels que l'alcool ou le sulfure de carbone, que les plus grands froids connus ne congèlent point. D'ordinaire on se borne à graduer les thermomètres par comparaison avec un thermomètre à mercure étalon, dans les limites où les deux sortes d'appareils peuvent fournir des indications, et l'on prolonge empiriquement la graduation jusqu'aux températures de $-100°$ et au delà. Il est évident que les mesures ainsi obtenues, étant par elles-mêmes dénuées de toute signification théorique, ne méritent la confiance des physiciens que quand il a été possible de graduer le thermomètre employé par comparaison avec

([1]) Ce coefficient est déduit d'une mesure de la dilatation linéaire, et cette mesure elle-même se fonde sur des déterminations de haute température par le thermomètre à air. Il faut donc employer pour cette recherche la méthode des approximations successives, en évaluant d'abord la température sans tenir compte de la dilatation de l'enveloppe, etc.

le thermomètre à air, dans les limites mêmes où l'appareil doit servir.

Thermomètres différentiels. — Le thermomètre à air se prête aisément à la mesure de très-faibles différences de température. Le thermomètre différentiel de Leslie (*fig.* 33) est un siphon CABD terminé par deux boules C et D égales entre elles, fermées et pleines d'air. Une colonne d'acide sulfurique coloré occupe la partie inférieure AB et prend le même niveau dans les deux branches quand les températures de C et de D sont les mêmes. Aussitôt qu'on échauffe D, l'air se dilate et fait baisser le niveau B. On gradue cet appareil en plaçant les deux boules dans de l'eau, en établissant entre elles une différence de température de 10°, et en marquant 10 aux points où se placent les deux niveaux, et 0 aux points A et B; ensuite on divise l'intervalle en 10 parties d'égale capacité, que l'on subdivise en parties plus petites.

Fig. 33.



Soient V le volume de l'une des boules jusqu'au zéro de la graduation ; v le volume d'une division de la tige, h sa longueur, t la température de la boule la plus froide C, $t+\theta$ celle de la plus chaude A, n l'indication de l'instrument, et H la pression initiale du gaz dans les deux boules, évaluée en colonne du liquide qui occupe la tige. Désignons par x la pression de l'air dans la boule A, après que l'équilibre est établi. L'application successive de la loi de Mariotte au gaz contenu dans la boule A et dans la boule C fournit les deux équations

$$\frac{VH}{1+\alpha t} = \frac{(V+nv)x}{1+\alpha(t+\theta)} = \frac{(V-nv)(x-2nh)}{1+\alpha t},$$

entre lesquelles il faut éliminer x. On effectue les calculs et l'on remarque que $\frac{v}{V}$ et $\frac{h}{H}$ sont des quantités très-petites, dont les carrés ou les produits sont tout à fait négligeables; on

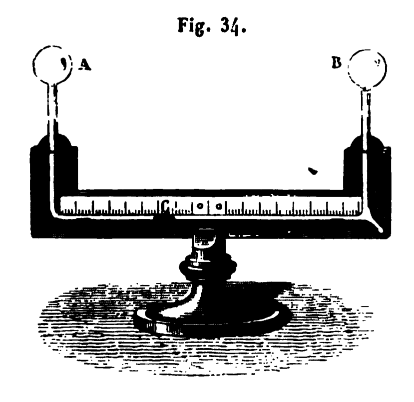
néglige de même les quantités en α^2 et l'on obtient pour valeur de θ

$$\theta = n\frac{2}{\alpha}\left(\frac{v}{V} + \frac{h}{H}\right):$$

θ est donc proportionnel à n.

Rumford a donné à cet appareil de plus grandes dimensions (*fig.* 34), et il a réduit la colonne liquide à un simple index très-petit qui doit toujours demeurer dans la branche horizontale de l'appareil. Cet instrument se gradue comme le précédent.

Fig. 34.



L'application de la loi de Mariotte fournit l'équation

$$\frac{V + nv}{1 + \alpha(t + \theta)} = \frac{V - nv}{1 + \alpha t}, \quad \text{d'où} \quad \theta = n\frac{2}{\alpha}\frac{v}{V};$$

θ est encore proportionnel à n.

Le thermoscope de Rumford peut accuser de très-faibles variations de températures.

THERMOMÈTRE MÉTASTATIQUE. — Le thermomètre à mercure se prête, pour des objets spéciaux, à une foule de modifications. Nous nous bornerons à signaler les plus intéressantes :

Si l'on construit un thermomètre dont le tube soit très-capillaire et dont la course soit limitée à quelques degrés seulement, il sera très-sensible, mais il ne pourra servir qu'entre des températures limites très-voisines. Ainsi il servira entre zéro et 5°, ou entre 5 et 10°, suivant la quantité de mercure qu'on

mettra dans la tige. M. Walferdin ([1]) a imaginé d'enlever ou de remettre du mercure à volonté, ce qui rend l'instrument propre à marquer 5° à partir d'une température que l'on fait varier arbitrairement. Pour cela, il suffit de laisser au sommet une petite chambre vide destinée à retenir un excès de mercure. Supposons, par exemple, qu'on échauffe l'appareil jusqu'à 40°, qu'on le retourne et qu'on lui donne une légère secousse; on fera tomber l'excès de mercure dans la chambre, et ce qui reste dans la tige se séparera de cet excès pour reculer vers le réservoir pendant le refroidissement. Alors l'instrument se trouvera disposé pour indiquer les températures depuis 35 jusqu'à 40°. On pourra le préparer de la même manière pour toutes les autres limites de température qu'on voudra mesurer, et dans chaque cas on le réglera par comparaison avec un thermomètre étalon.

M. Walferdin a pu augmenter la sensibilité du thermomètre encore davantage.

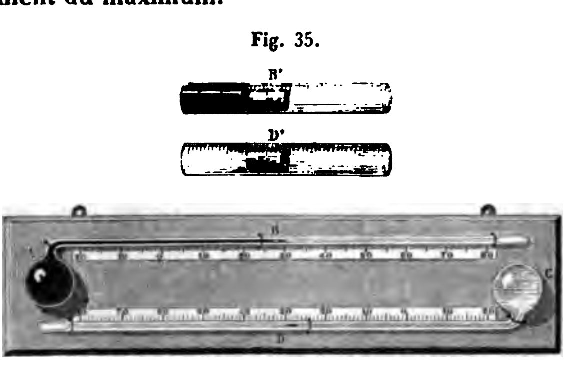
On rencontre quelquefois des tubes dont le calibre est si fin, qu'il est impossible d'y introduire du mercure; ces tubes sont ceux que choisit M. Walferdin. Il en fait, quoique à grand'peine, des thermomètres à alcool, qui ont une chambre à leur sommet et qui contiennent du liquide en excès, de façon que le réservoir, la tige et une partie de la chambre en sont pleins. Il introduit dans cet appareil un très-petit globule de mercure qui, chose fort singulière, peut très-aisément s'engager et courir dans la tige, maintenant qu'elle est pleine d'alcool. Quand on chauffe, il monte dans la chambre; quand on refroidit, il descend dans le réservoir, mais il est toujours possible de le faire revenir dans la tige et de l'y maintenir à une température t quelconque. Si ensuite cette température s'élève ou s'abaisse de quantités même très-faibles, l'index monte ou descend avec tant de rapidité, que l'appareil peut accuser un millième de degré.

THERMOMÈTRES A MAXIMUM ET A MINIMUM. — Rutherford ([2]) employait comme appareil à maximum un thermomètre à mer-

([1]) WALFERDIN, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXVIII.
([2]) RUTHERFORD, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. V, p. 316.

ure ordinaire AB (*fig.* 53), gradué comme tous les autres, nais horizontal et contenant dans sa tige, au delà de la colonne nercurielle, un petit cylindre de fer B que l'on voit agrandi en Y. Quand la température s'élève, l'index est chassé par le nercure ; quand elle baisse, le mercure se contracte et reflue ers le réservoir ; mais il laisse l'index au point où il l'a poussé u moment du maximum.

Fig. 35.



Pour thermomètre à minimum, le même physicien construiait un appareil à alcool CD, ne différant des autres que par un ndex d'émail que l'on voit en D et en D' ; c'est un petit tube reux, ordinairement coloré, qui plonge dans l'alcool. Si la empérature croît, l'alcool dépasse l'index sans le déplacer ; nais, si elle diminue, le sommet de la colonne d'alcool rétrograde, atteint l'index et l'entraîne avec lui par adhérence jusqu'au point où il se fixe au moment du minimum. Ces deux appareils ne peuvent servir que dans les observatoires où ils sont établis à poste fixe. Si l'on voulait sonder à la mer ou dans un puits artésien, les chocs déplaceraient les index.

Le thermométrographe de Six et Bellani indique à la fois e maximum et le minimum (*fig.* 36). Il se compose d'un réservoir D plein d'alcool, d'un siphon DCB contenant une colonne de mercure CB et d'un tube droit BA où se trouvent encore de l'alcool et une chambre vide A. Quand la température croît, le niveau C baisse et le niveau B monte ; le contraire a lieu si elle décroît. Au-dessus de B et de C sont deux index formés par une ampoule de verre dessinée à part en F ; elle

contient un cylindre de fer et se soutient dans l'alcool
pression d'un petit ressort de verre P. Quand l'un des so
C ou B s'élève, l'ampoule
est superposée est chassé
mercure et s'élève avec lui
quand il baisse, l'ampoul
dans l'alcool à l'endroit où
été soulevée. On voit qu
dex B marquera les max
que C donnera les minima.
chaque observation, on
mène au contact du merc
moyen d'un aimant qui at
cylindres de fer enfermé
chaque ampoule.

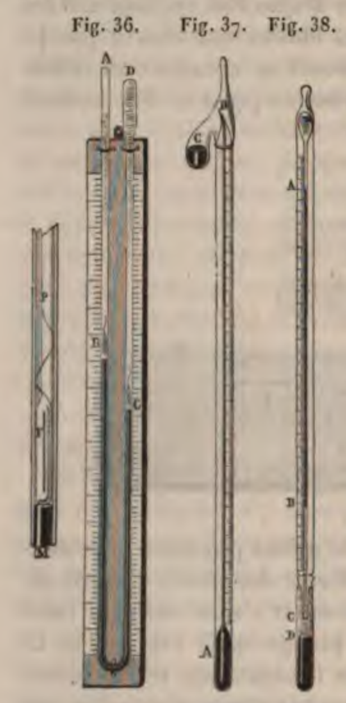


Fig. 36. Fig. 37. Fig. 38.

On doit à M. Walferdin
appareils plus sûrs que le
cédents. La tige du therm
à maximum est terminée p
pointe fine B (*fig.* 37). Elle s
dans une cavité à panse C,
trouve assez de mercure
la recouvrir quand on re
l'appareil. En le refroidissa
cette position renversée, l
cure monte dans la tige et la remplit. Si l'on redresse
le thermomètre, le mercure sortira par la pointe; il to
dans la panse quand la température montera, et au m
du maximum il affleurera en B. Si un refroidissemen
vient, le mercure baissera et l'on pourra retrouver le
mum en réchauffant le thermomètre dans l'eau jusq
mener le sommet du mercure en B. Mais on peut
autrement : on détermine une fois pour toutes la lon
constante du degré de l'instrument en le comparant av
thermomètre étalon; et, après chaque expérience faite
trouver un maximum, on le place dans l'eau. Supposon

(*) Walferdin, *Bulletin de la Société géologique*, t. VII; 1835-36.

cette eau soit à 10° et que le mercure s'arrête en un point de la tige distant de 20° de l'extrémité B. La température cherchée sera 10 + 20°, puisqu'il faudrait faire remonter la température de 20° pour ramener le mercure en B et reproduire le maximum.

Le thermomètre à minimum (*fig.* 38) a une chambre supérieure, et la tige pénètre par une pointe C dans le réservoir. Il est rempli d'un excès d'alcool, et le réservoir contient du mercure jusqu'en D. On prépare d'abord cet instrument en le refroidissant jusqu'à une température inférieure à celle du minimum que l'on veut observer, puis on le renverse; alors la pointe C est couverte par le mercure, qui pénètre dans la tige quand l'appareil se réchauffe et y demeure quand on le replace ensuite dans sa position naturelle. Si maintenant la température baisse, le mercure engagé dans la tige retombe dans le réservoir; il affleure en C au moment du minimum, et, quand un réchauffement survient, il remonte et prend la position AB. On trouve, comme dans l'appareil précédent, la température du minimum. C'est celle qui ramène le mercure en C.

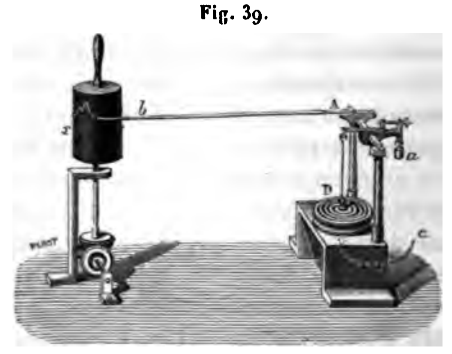
THERMOMÈTRES ENREGISTREURS. — Les thermomètres enregistreurs ou thermographes sont des appareils destinés à donner un tracé graphique continu, d'où l'on puisse déduire la valeur numérique de la température de l'air à un moment quelconque. L'appareil suivant est employé dans ce but, par M. Marié-Davy, à l'observatoire météorologique de Montsouris; nous en empruntons la description à l'*Annuaire* de cet observatoire ([1]).

« Le réservoir du thermomètre est formé par un tube de cuivre mince, de 3 mètres de longueur, de 8 millimètres de diamètre et replié en deux branches parallèles. Du sommet de la courbure part un long tube de cuivre capillaire, qui vient déboucher au fond de la boîte métallique D (*fig.* 39), plissée à sa partie supérieure et dont on a réduit le plus possible l'épaisseur, pour diminuer sa capacité intérieure. Le tout est exactement rempli d'alcool rectifié. La boîte est surmontée d'une tige à couteau, et un fil d'acier recourbé à ses extrémités relie ce couteau à l'un des couteaux d'un court fléau de balance, muni

([1]) *Annuaire de l'Observatoire de Montsouris* pour l'an 1877, p. 269.

de l'aiguille d'aluminium chargée d'inscrire les variations de température sur le cylindre mû par un mouvement d'horlogerie. La longueur du bras de levier correspondant à la boîte peut être réglée par une vis de rappel, de manière que 2^{mm} parcourus par la pointe de l'aiguille correspondent à 1°. Quand la température monte, l'alcool est refoulé dans la boîte et augmente son épaisseur : l'aiguille monte. L'inverse a lieu dans le cas contraire. La capacité de la boîte est une très-faible partie

Fig. 39.



de la capacité du tube, afin de diminuer la correction qui résulterait d'une différence dans les températures des deux parties de l'instrument. »

Ce genre de thermomètres permet de placer le réservoir aussi loin qu'on veut des bâtiments où se trouve placée la portion indicatrice de l'appareil. Il exige l'emploi d'une Table de correction, due à l'inégale dilatabilité de l'alcool aux diverses températures.

THERMOMÈTRES MÉTALLIQUES. — Ailleurs on emploie comme thermomètres enregistreurs des thermomètres métalliques formés de deux tiges de métaux inégalement dilatables, fer et cuivre par exemple, fixés par un bout et agissant par leurs extrémités libres sur un levier indicateur (¹).

Le thermomètre métallique de Bréguet est fondé sur un

(¹) *Voir*, par exemple, Von Bauernfeind, *Ann. de Poggendorff*, t. CLIV ; 1875.

incipe analogue. On le construit en composant une lame avec)is métaux soudés : le platine, l'or et l'argent, superposés ır ordre croissant de dilatabilité. On amincit cette feuille au laminoir et l'on en détache un ruban très-étroit et très-mince que l'on enroule en spirale. On suspend ensuite cette spirale à un support (*fig.* 40), et l'on attache à son extrémité une aiguille qui parcourt les divisions d'un cadran. Si l'argent est à l'intérieur, toute augmentation de température fait détordre la spirale, toute diminution la fait tordre davantage, et l'aiguille marche dans un sens ou dans un autre, suivant que l'appareil s'échauffe ou se re-ıidit. Comme la spirale a très-peu de masse, elle partage et cuse à la fois tous les changements de température.

Fig. 40.



Tous les appareils de ce genre ont un défaut commun, c'est 'ils ne sont jamais rigoureusement comparables à eux-èmes. Les solides non cristallisés subissent en effet, sous ıfluence des variations fréquentes de la température, des mo-lcations moléculaires lentes, et ne reviennent pas exactement eurs dimensions primitives, quand, après un certain laps de nps, ils se retrouvent à la même température : ce sont les ıdifications subies par l'enveloppe de verre du thermomètre nercure qui produisent le déplacement du zéro que nous ons étudié précédemment. Mais les différences observées ıt autrement graves dans les appareils purement métalliques.

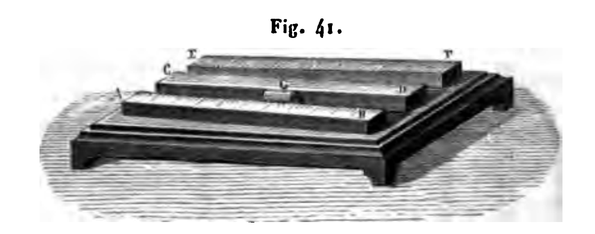
PYROMÈTRES. — On désigne sous le nom de *pyromètres* des pareils destinés à fournir sur les températures élevées des lications approximatives.

Wedgwood (¹) ayant remarqué que l'argile séchée éprouve

(¹) WEDGWOOD, *Transactions philosophiques*, p. 305, 1782, et p. 358, 1784.

pendant sa cuisson un retrait d'autant plus grand que la température à laquelle on la porte est plus élevée, imagina de faire servir ce retrait à la mesure de la température. Il disposa deux règles BA, DC (*fig.* 41) faisant un angle très-petit et portant

Fig. 41.



des divisions de B en A, et, pour les rendre moins longues, il disposa CD et EF de manière à représenter le prolongement des deux premières règles. Ensuite il prépara de petits cylindres d'argile séchée et leur donna une dimension telle, qu'ils s'enfonçaient jusqu'à la division zéro dans la rainure comprise entre AB et CD. Quand on chauffait un de ces cylindres dans un foyer et qu'après son refroidissement on le replaçait entre les règles, il y avançait davantage, jusqu'à la division n. On disait alors que la température du foyer était de n degrés du pyromètre. En supposant qu'il soit construit d'une manière toujours identique et que l'argile soit toujours la même, cet appareil peut servir d'indicateur ; mais il n'est point raccordé avec l'échelle thermométrique. A la vérité, Wedgwood avait essayé de le faire ; il avait trouvé 580° pour son point zéro et 72° pour la valeur de chaque degré pyrométrique, mais ces nombres ne méritent aucune confiance.

On a également abandonné les pyromètres fondés sur les dilatations du platine, de l'argent ou d'autres métaux, ces dilatations n'étant point proportionnelles aux températures quand celles-ci vont en croissant. Tous ces appareils sont remplacés avec avantage par le thermomètre à air, avec lequel il n'y a plus de difficulté à continuer ces mesures jusqu'aux températures les plus élevées.

CHAPITRE VI.

MESURE DES POIDS, DES DENSITÉS ET DES VOLUMES.

Correction des poids marqués. — Correction des pesées. — Poids de l'eau.
Densité des solides : 1° par la balance hydrostatique; 2° par le procédé du flacon ; 3° par l'aréomètre de Nicholson. — Densité des liquides : 1° par la balance hydrostatique; 2° par le procédé du flacon; 3° par l'aréomètre de Fahrenheit. — Aréomètres à poids constant. — Volumètres. — Aréomètres de Baumé. — Alcoomètre centésimal.
Mesure de la capacité d'un vase.

Tout corps perdant dans l'air un poids égal à celui du gaz qu'il déplace, il faut distinguer entre le poids réel (P) qu'il aurait dans le vide et le poids apparent P qu'il conserve dans l'air. Le premier est constant, mais le second est essentiellement variable : 1° parce que le volume de l'air déplacé change quand le corps se dilate ou se contracte; 2° parce que la pression, la température et l'état hygrométrique de l'atmosphère varient d'un moment à l'autre et font varier sa densité.

Cette perte de poids se fait sentir à la fois et inégalement sur les substances que l'on pèse et sur les *poids* marqués auxquels on les compare; d'où il suit que par la balance on ne fait que constater l'égalité entre les poids apparents de deux corps, et, puisqu'ils sont inégalement variables, le résultat de la pesée change avec les circonstances atmosphériques. Il faut donc, après avoir équilibré un corps avec un *poids*, 1° savoir quelle est la valeur actuelle de ce *poids* dans l'air; 2° calculer quel serait le poids vrai qu'aurait le corps dans le vide.

CORRECTION DES POIDS MARQUÉS. — Un *poids* n'ayant de valeur fixe que dans le vide, sa marque, c'est-à-dire le chiffre écrit sur

sa surface, ne doit représenter que cette valeur; désignons-la par (P). Dans l'air, ce *poids* est égal à P, et si nous représentons par $v(1+kt)$ son volume au moment de la pesée et par a le poids de 1 centimètre cube d'air atmosphérique au même instant, nous aurons

$$P = (P) - v(1+kt)\,a;$$

et en appelant d le poids spécifique à zéro de la matière qui constitue le *poids*,

$$(1) \qquad P = (P)\left[1 - \frac{a}{d}(1+kt)\right].$$

Nous verrons dans la suite que le poids de 1^{cc} d'air sec à zéro et à 760^{mm} est égal à $0^{gr},0012932$; par conséquent, à $t°$ et sous une pression H, on aura

$$a = \frac{0^{gr},0012932}{1+\alpha t}\,\frac{H}{760}.$$

Mais l'air atmosphérique n'est jamais exempt d'humidité. Il se compose de deux parties : l'une qui est de l'air sec et dont la pression est $H - f$; l'autre qui est de la vapeur d'eau et dont la tension est f. Or nous verrons également que cette vapeur pèse $\frac{5}{8}$ de fois autant qu'un même volume d'air qui aurait la température t et la pression f; le poids a sera donc égal à la somme des poids de cet air sec et de cette vapeur ou à

$$\frac{0^{gr},0012932}{1+\alpha t}\,\frac{H-f}{760} + \frac{5}{8}\,\frac{0^{gr},0012932}{1+\alpha t}\,\frac{f}{760},$$

et enfin

$$a = \frac{0^{gr},0012932}{1+\alpha t}\,\frac{H-\frac{3}{8}f}{760}.$$

Si nous remplaçons dans l'équation (1), il vient

$$(2) \qquad P = (P)\left(1 - \frac{0^{gr},0012932}{d}\,\frac{1+kt}{1+\alpha t}\,\frac{H-\frac{3}{8}f}{760}\right).$$

On voit à la rigueur que, pour calculer, à un moment donné, la valeur apparente P dans l'air d'un poids marqué (P), il faut connaître d, k, H, f et t. Mais on peut remarquer que, la densité d de la matière du poids étant toujours très-grande, la

correction sera toujours très-petite, et que les variations qu'elle éprouvera par les changements atmosphériques seront des fractions tellement petites de $\frac{0^{gr},0012932}{d}$ qu'on peut les négliger absolument. On pourra donc écrire

$$P = (P)\left(1 - \frac{0^{gr},0012932}{d}\right),$$

ou, pour abréger,

$$(3) \qquad P = (P)(1 - \sigma).$$

Voici quelles sont les valeurs de σ pour les divers métaux; on verra que la correction est à peu près insensible pour les poids en platine et qu'elle n'atteint une valeur notable que pour l'aluminium.

	σ		σ
Platine	0,000060	Argent	0,000123
Mercure	0,000083	Laiton	0,000154
Plomb	0,000114	Aluminium	0,000504

Correction des pesées. — Soient (X) et X les poids vrai et apparent d'un corps, d' sa densité et k' son coefficient de dilatation; on aura, d'après la formule (1),

$$X = (X)\left[1 - \frac{a}{d'}(1 + k't)\right].$$

I. On opère par la méthode des pesées simples.

On équilibre le corps avec un poids marqué (P) placé dans l'autre plateau de la balance et dont le poids apparent est

$$P = (P)\left[1 - \frac{a}{d}(1 + kt)\right].$$

En écrivant que les poids apparents appliqués aux deux bras de levier l' et l de la balance ont des moments égaux, on trouvera (X) par la formule

$$(X) = (P)\frac{l'}{l}\frac{1 - \frac{a}{d}(1 + kt)}{1 - \frac{a}{d'}(1 + k't)}.$$

II. On opère par la méthode des doubles pesées.

1° On équilibre le corps avec une tare dont la densité est δ, le coefficient de dilatation μ et le poids réel (π). On a

$$(X)l'\left[1-\frac{a}{d'}(1+k't)\right]=(\pi)l\left[1-\frac{a}{\delta}(1+\mu t)\right].$$

2° On remplace le corps dans le premier plateau par un poids dont la marque est (P); mais, la température de cette nouvelle pesée différant généralement de celle de la première, t devient t', a se change en a', et l'on a

$$(P)l'\left[1-\frac{a'}{d}(1+kt')\right]=(\pi)l\left[1-\frac{a'}{\delta}(1+\mu t')\right];$$

en divisant ces deux équations l'une par l'autre, on obtient

$$(X)=(P)\,\frac{1-\dfrac{a'}{d}(1+kt')}{1-\dfrac{a}{d'}(1+k't)}\,\frac{1-\dfrac{a}{\delta}(1+\mu t)}{1-\dfrac{a'}{\delta}(1+\mu t')}.$$

On voit que la double pesée fait disparaître l'erreur qui provient de l'inégalité des deux bras de levier l' et l, mais qu'elle nécessite une correction nouvelle, par suite de la variation des poids apparents de la tare, du corps et des poids.

Si les conditions d'humidité et de température de l'atmosphère ne changent pas sensiblement ([1]) dans l'intervalle des deux pesées, ce qui est généralement vrai, t est égal à t' et a à a'. L'équation précédente se réduit à

$$(X)=(P)\,\frac{1-\dfrac{a}{d}(1+kt)}{1-\dfrac{a}{d'}(1+k't)}.$$

Toutes les fois que d sera approximativement égal à d', c'est-à-dire que la densité du corps sera sensiblement égale à celle

([1]) On se souvient que les pesées se font d'ordinaire dans l'air sec; de la chaux vive ou du chlorure de calcium fondu sont déposés à cet effet dans la cage de la balance.

du poids marqué

$$(X) = (P);$$

dans ce cas, le poids vrai du corps sera sensiblement égal à la marque du poids (P), et il n'y aura aucune correction à faire. Mais, lorsque d différera beaucoup de d', il faut calculer (X) par la formule précédente ou par la suivante, dans laquelle on néglige la variation de la perte éprouvée par le poids marqué :

$$(X) = (P)\frac{1-\sigma}{1-\frac{a}{d'}(1+k't)}.$$

POIDS DE L'EAU. — A 4°, 1^cc d'eau pèse 1^gr; par conséquent, à cette température, le poids d'une quantité donnée d'eau s'exprime en grammes par le même nombre que son volume en centimètres cubes,

$$(P) = v_4.$$

A $t°$, le volume devient $v_t = v_4(1+\Delta_t)$, et l'on a

$$(P) = \frac{v_t}{1+\Delta_t};$$

on prendra pour valeurs de $1+\Delta_t$ les nombres inscrits dans la dernière colonne du tableau de la page 60.

Toutes les fois qu'on plongera dans l'eau un corps dont le poids, la densité, le volume à zéro et le coefficient de dilatation seront (P), d, v, k, il perdra un poids égal à celui de l'eau déplacée et deviendra

$$(P) - \frac{v(1+kt)}{1+\Delta_t},\quad (P)\left(1-\frac{1}{d}\frac{1+kt}{1+\Delta_t}\right)\quad \text{ou}\quad vd - v\,\frac{1+kt}{1+\Delta_t}.$$

Ces formules nous serviront pour la mesure des densités et pour les jaugeages.

MESURE DES DENSITÉS.

On définit en général *densité d'un corps* le rapport de son poids à celui d'un égal volume d'eau pris à 4° (¹). Si donc v est le volume du corps à zéro, il devient $v(1+kt)$ à $t°$, et le

(¹) *Voir*, t. Iᵉʳ, les définitions de la densité et du poids spécifique.

poids d'un égal volume d'eau à 4° est $v(1+kt)$. On a donc

$$d_t = \frac{(P)}{v(1+kt)}.$$

On voit que la densité d'un corps change avec sa température; à zéro elle est

$$d = \frac{(P)}{v},$$

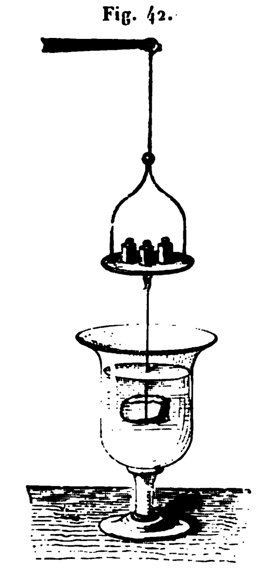
et l'on a en général

$$d_t = \frac{d}{1+kt}.$$

On connaîtra la densité d_t quand on aura mesuré d et k; et, comme nous avons déterminé le coefficient k, il suffit de trouver la densité d à zéro. En général, quand nous parlerons de densité à l'avenir, ce sera toujours cette densité d que nous voudrons désigner et que nous allons mesurer.

DENSITÉ DES SOLIDES. — I. *Par la balance hydrostatique.* — On suspend par un fil très-délié au plateau d'une balance le corps dont on veut mesurer la densité d (*fig.* 42), et alors 1° on l'équilibre avec de la grenaille; 2° on le remplace par des poids marqués (P); 3° on le plonge dans l'eau et l'on ajoute dans le plateau qui le porte des poids (P') pour rétablir l'équilibre. La tare, pouvant être considérée comme invariable, fait équilibre à un effort constant ϖ, appliqué au couteau qui supporte le second plateau. Cet effort ϖ est égal dans les trois opérations :

Fig. 42.



1° Au poids apparent $vd - v(1+kt)a$ du corps

$$\pi = vd - v(1+kt)a;$$

2° A la valeur dans l'air du poids marqué qui remplace le corps

$$\pi = (P)(1-\sigma);$$

3° Au poids vrai vd du corps, diminué du poids vrai d'un égal volume d'eau $\frac{v(1+kt)}{1+\Delta_t}$ et augmenté du poids apparent additionnel $(P')(1-\sigma)$,

$$\pi = vd - \frac{v(1+kt)}{1+\Delta_t} + (P')(1-\sigma).$$

On tire de ces trois équations

$$vd - v(1-kt)a = (P)(1-\sigma),$$

$$\frac{v(1+kt)}{1+\Delta_t} - v(1\,kt)a = (P')(1-\sigma),$$

et enfin

$$d = \frac{(P)}{(P')}\frac{1+kt}{1+\Delta_t} - \frac{(P)-(P')}{(P')}(1+kt)a,$$

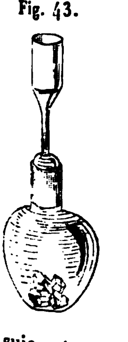
ou bien, en négligeant les quantités du second ordre,

$$d = \frac{(P)}{(P')}(1+kt-\Delta_t) - \frac{(P)-(P')}{(P')}a.$$

Il faut avoir soin de n'employer à l'immersion que de l'eau distillée, et prendre un fil de suspension assez délié pour qu'on puisse négliger le poids du liquide qu'il déplace, et assez régulier pour que l'action capillaire qu'il exerce sur le liquide soit constante.

II. *Procédé du flacon.* — On souffle à la lampe d'émailleur un petit flacon à parois minces, à goulot large, qui se ferme au moyen d'un bouchon creux rodé à l'émeri, et qui se continue par un prolongement tubulaire très-fin (*fig.* 43) sur lequel est tracé un trait de repère. On commence par remplir le flacon d'eau à zéro jusqu'au trait de repère. Pour cela on plonge le flacon dans un vase plein d'eau distillée, et on le bouche sous l'eau; on le porte ensuite dans la glace, et, quand il en a pris la température, on enlève la quantité d'eau excédante jusqu'au trait de repère, à l'aide d'un tortillon de papier joseph. On retire alors le flacon, on l'essuie, et, quand il est revenu à la température ordinaire, on le

Fig. 43.



porte sur la balance et l'on place à côté de lui le corps dont on veut trouver la densité; puis on tare avec de la grenaille. Cette tare π fait équilibre au poids apparent F du flacon et de l'eau qu'il contient, augmenté du poids apparent $vd - v(1 + kt)a$ du corps,

$$\pi = F + vd - v(1 + kt)a.$$

2° On remplace le corps par des poids marqués (P) dont la valeur apparente est $(P)(1 - \sigma)$,

$$\pi = F + (P)(1 - \sigma).$$

3° On plonge le corps dans le flacon (*fig.* 43), on remplit celui-ci d'eau et on le porte sur la platine de la machine pneumatique; il suffit de quelques coups de piston pour détacher les bulles d'air adhérentes au corps solide immergé. On achève ensuite le remplissage à zéro comme nous l'avons expliqué ci-dessus. Le corps occupe à zéro le volume v et prend la place d'un poids d'eau $\frac{v}{1 + \Delta_0}$, Δ_0 étant la dilatation de l'unité de volume d'eau mesurée à 4°, de 4° à zéro. Le volume d'air déplacé par le flacon est d'ailleurs demeuré invariable, et, pour rétablir l'équilibre, il a fallu ajouter un poids apparent $(P')(1 - \sigma)$. La tare fait équilibre à ce nouveau système,

$$\varpi = F + vd - \frac{v}{1 + \Delta_0} + (P')(1 - \sigma).$$

Il reste à éliminer $\varpi - F$ et (P) entre ces trois équations. On obtient

$$d = \frac{(P)}{(P')}\frac{1}{1 + \Delta_0} - \frac{(P) - (P')}{(P')}(1 + kt)a,$$

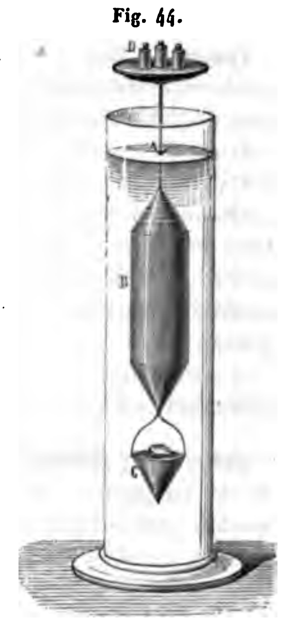
ou, avec une approximation suffisante,

$$d = \frac{(P)}{(P')}(1 - \Delta_0) - \frac{(P) - (P')}{(P')}a.$$

III. *Procédé de l'aréomètre.* — Dans le troisième procédé, une balance est inutile; on la remplace par l'aréomètre de Ni-

iolson ([1]) qui n'est, à proprement parler, qu'une balance ssez précise. C'est un vase creux et léger B (*fig.* 44), de cuivre 1 de fer-blanc verni; il est surmonté ir une tige métallique fine, terminée ir un bassin D qui a la forme et l'u- ge d'un plateau de balance, et enfin sté par un poids C qui le tient en [uilibre verticalement dans l'eau et ir lequel on voit un second bassin ho- :ontal qui pourra recevoir des corps :sants. Placé sur l'eau, cet appareil onge partiellement, et s'enfonce pro- essivement quand on le charge de ›ids graduellement croissants. Pour 1 poids *a*, il affleure jusqu'à un trait A arqué sur la tige; ce poids, qui est peu près constant, et ce trait A se ›mment *poids* et *point d'affleure- ent.*

Fig. 44.



Voyons maintenant comment cet ppareil pourra nous donner la densité 'un corps de poids P. Nous plaçons elui-ci dans la coupe supérieure et ious ajoutons ce qu'il faut de poids notés p pour amener l'af- leurement en A : à ce moment la charge totale est $P + p$, elle ›st égale au poids d'affleurement a; on a donc

$$P = a - p.$$

Sans rien changer à l'appareil, on enlève le corps qui était sur la coupe, et on le place dans le liquide sur le bassin C; il perd un poids P′ qui est celui d'un égal volume d'eau, ce qui fait remonter l'aréomètre; on ajoute des poids en D jusqu'à reproduire l'affleurement, et ces poids sont égaux à P′. La

([1]) Nicholson (William), *A description of a new instrument for measuring the specific gravity of bodies*, 1785; *Mémoires de la Société de Manchester*, t. II, p. 386.

densité d se calcule par la formule

$$d = \frac{a-p}{P'}.$$

Quand la tige est très-mince, les moindres variations de poids suffisent pour augmenter ou diminuer beaucoup la hauteur de l'affleurement; aussi l'appareil de Nicholson est-il une balance fort sensible, dont on pourrait tirer un bon parti si elle n'était soumise à des causes de perturbation inévitables, et en particulier à des actions capillaires ([1]), qui se produisent le long de la tige et de la pointe conique du corps B et contre les parois du vase : c'est un instrument qui donne rapidement la densité approximative d'un corps, ce n'est pas un appareil de précision.

Il serait donc tout à fait illusoire de corriger de l'effet des dilatations les résultats fournis par cet aréomètre.

Densité des liquides. — I. *Par la balance hydrostatique.* — 1° On suspend à l'un des plateaux d'une balance un corps quelconque inattaquable par l'eau et par le liquide, dont la densité est d et le volume $v(1+kt)$. On a l'équilibre par une tare π.

$$\pi = vd - v(1+kt)a.$$

2° On plonge le corps dans l'eau et l'on compense la perte de poids qu'il éprouve par un poids additionnel (P) dont la valeur dans l'air est $(P)(1-\sigma)$.

$$\pi = vd - v\frac{(1+kt)}{1+\Delta_t} + (P)(1-\sigma).$$

3° On plonge le corps dans le liquide dont on veut trouver la densité x et dont la dilatation est Δ'_t; on ajoute un poids

---

([1]) Quand le plateau est chargé de façon que l'aréomètre affleure un peu au-dessous de la pointe du cône, et qu'on ajoute un petit excédant de poids pour produire l'affleurement exact, l'appareil enfonce subitement et pourrait se trouver submergé si l'on n'enlevait un poids supérieur à celui que l'on vient d'ajouter. Cet effet est dû à l'augmentation de l'attraction capillaire, exercée par le liquide sur le cercle de contact de plus en plus étroit qui correspond à l'affleurement, quand on passe du cône à la tige.

additionnel (P′) pour achever l'équilibre, et l'on a

$$\pi = vd - \frac{v(1+kt)}{1+\Delta'_t} x + (\text{P}')(1-\sigma);$$

et, en combinant ces trois équations,

$$v(1+kt)\left(\frac{1}{1+\Delta_t} - a\right) = (\text{P})(1-\sigma),$$

$$v(1+kt)\left(\frac{x}{1+\Delta'_t} - a\right) = (\text{P}')(1-\sigma);$$

d'où

$$x = \frac{(\text{P}')}{(\text{P})}\frac{1+\Delta'_t}{1+\Delta_t} + a\frac{(\text{P})-(\text{P}')}{(\text{P})}(1+\Delta'_t)$$

et approximativement

$$x = \frac{(\text{P}')}{(\text{P})}(1+\Delta'_t-\Delta_t) + \frac{(\text{P})-(\text{P}')}{(\text{P})} a.$$

La méthode de Hällström pour la détermination de la température du maximum de densité de l'eau (*voir* p. 51) est un bel exemple de l'emploi de la méthode de la balance hydrostatique pour la mesure de la densité des liquides.

II. ***Procédé du flacon.*** — Cette méthode est la meilleure de celles que l'on connaît; elle offre l'avantage de n'exiger qu'une petite portion du liquide que l'on étudie. On doit opérer de la manière suivante, comme l'a fait M. Regnault [1].

Le flacon est formé par un tube mince de verre, prolongé par un conduit étroit et terminé par un goulot large que l'on ferme avec un bouchon rodé (*fig.* 45). On remplit cet appareil jusqu'au repère [2], puis on le plonge dans la glace fondante et, sans le laisser se réchauffer, on enlève, avec un tortillon de papier joseph, tout le liquide qui dépasse un trait marqué sur la tige. De cette manière, on introduit toujours dans le flacon un même volume v de liquide à zéro et dont le poids est vx si

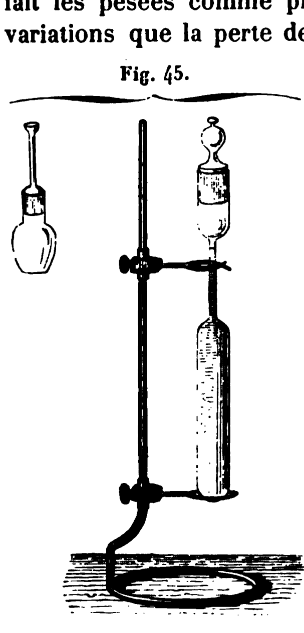
---

(1) Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. IX, p. 330.

(2) On remplit ce flacon à l'aide d'un entonnoir capillaire qui traverse la partie effilée; l'air contenu dans le flacon s'échappe par l'espace annulaire extérieur. De même, on vide le flacon par un siphon capillaire; l'air s'introduit par le siphon, le liquide s'échappe par l'espace annulaire.

la densité est x, ou bien $\frac{v}{1+\Delta_0}$ si ce liquide est de l'eau. On fait les pesées comme précédemment, et, en négligeant les variations que la perte de poids du liquide éprouve dans l'air en se réchauffant pendant les pesées, on trouve les équations suivantes :

Fig. 45.



$$\pi = F + \frac{v}{1+\Delta_0} - va,$$

$$\pi = F + vx - va + (P')(1-\sigma),$$

$$\pi = F + (P)(1-\sigma);$$

on en tire

$$x = \frac{(P)-(P')}{(P)}\frac{1}{1+\Delta_0} + \frac{(P')}{(P)}a$$

ou

$$x = \frac{(P)-(P')}{(P)}(1-\Delta_0) + \frac{(P')}{(P)}a.$$

Quand on veut déterminer la densité d'un liquide aisément décomposable, et qu'il est nécessaire d'opérer très-rapidement, on ne peut s'astreindre à exécuter toutes les manipulations précédentes; on prend alors un flacon à goulot moyennement large, dont le col porte un trait de repère. On remplit le flacon jusqu'à ce trait et on le ferme avec un bouchon à l'émeri. Dans ce cas on ne refroidit pas à zéro, et les équations qui donnent la densité x sont un peu plus compliquées que les précédentes. On a, en désignant par Δ_t la dilatation de l'unité de volume d'eau de 4° à $t°$, par Δ'_t celle de l'unité de volume du liquide de zéro à $t°$, par k le coefficient de dilatation cubique du verre,

$$\pi = F + \frac{v(1+kt)}{1+\Delta_t} - v(1+kt)a,$$

$$\pi = F + \frac{v(1+kt)}{1+\Delta'_t}x - v(1+kt)a + (P')(1-\sigma),$$

$$\pi = F + (P)(1-\sigma);$$

d'où l'on tire

$$v(1+kt)\left(\frac{1}{1+\Delta_t}-a\right)=(P)(1-\sigma),$$

$$v(1+kt)\left(\frac{x}{1+\Delta'_t}-a\right)=[(P)-(P')](1-\sigma),$$

et enfin

$$x=\frac{(P)-(P')}{(P)}\frac{1+\Delta'_t}{1+\Delta_t}+\frac{(P')}{(P)}a(1+\Delta'_t)$$

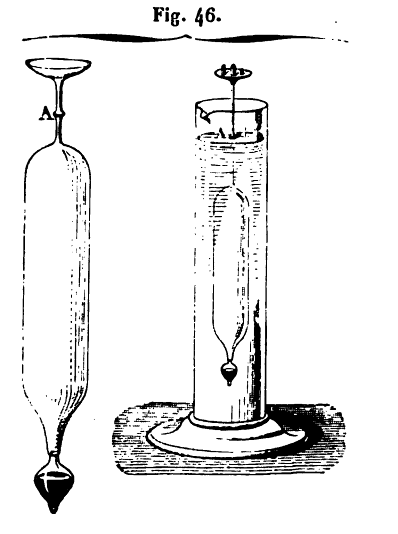
ou, au degré d'approximation suffisant,

$$x=\frac{(P)-(P')}{(P)}(1+\Delta'_t-\Delta_t)+\frac{(P')}{(P)}a.$$

Il faut donc, pour effectuer la correction, connaître au moins d'une manière approximative la dilatation Δ'_t du liquide que l'on étudie.

III. *Procédé de l'aréomètre.* — L'aréomètre de Fahrenheit [1] (*fig.* 46) est tout semblable à celui de Nicholson; on le fait ordinairement en verre. On le pèse d'abord dans une balance : il a un poids A; on le plonge ensuite dans le liquide, et l'on y ajoute un poids p pour reproduire l'affleurement; alors l'appareil pèse A $+p$, et, puisqu'il est en équilibre, ce poids est celui du liquide déplacé.

Fig. 46.



En répétant la même expérience avec l'eau, il faut un poids additionnel p'; A $+p'$ est le poids d'un volume d'eau égal à celui de l'aréomètre, et l'on a

$$d=\frac{A+p}{A+p'}.$$

Cet aréomètre n'est pas un appareil assez précis pour qu'il

[1] FAHRENHEIT, *Philosophical Transactions*, t. XXXIII, p. 140.

y ait intérêt à effectuer les corrections relatives à la dilatation.

IV. On peut employer une quatrième méthode qui est extrêmement simple et commode, et qui n'exige aucune pesée: elle est fondée sur le principe des vases communiquants. Deux tubes allongés verticaux CE, DF (*fig.* 47), fixés sur une même

Fig. 47.

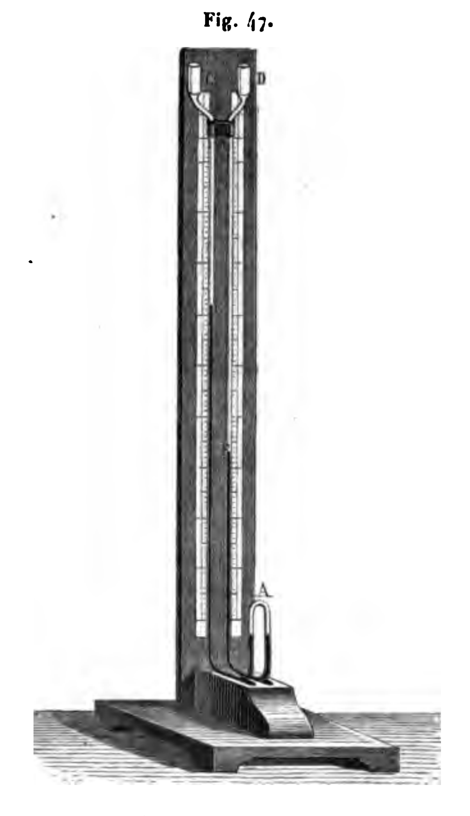


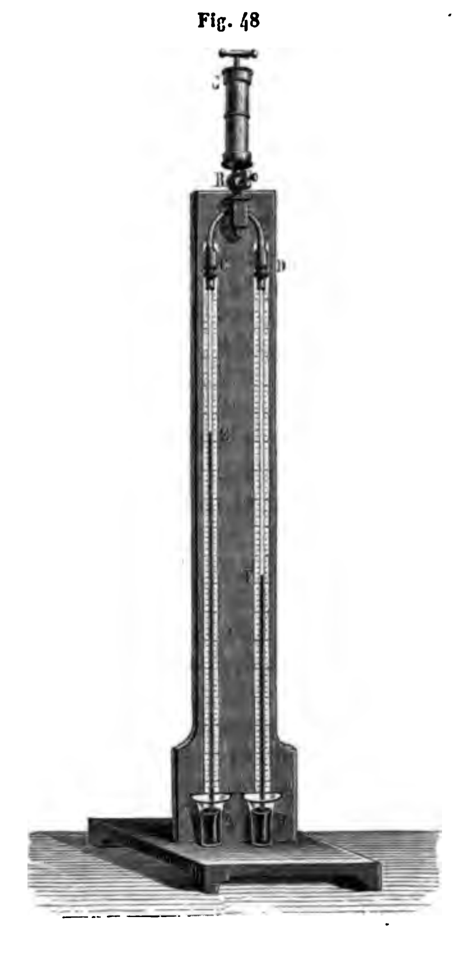
planche divisée, descendent verticalement, se recourbent vers le bas en deux branches ascendantes plus courtes, qui se réunissent en A. On verse dans l'un de l'eau pure et dans l'autre le liquide qu'on veut lui comparer; on obtient ainsi deux colonnes liquides séparées l'une de l'autre par un espace plein d'air comprimé en A; et, si l'on fait en sorte que les deux niveaux dans cet espace soient les mêmes des deux côtés, les

urs des liquides au-dessus de ces points dans les grandes hes sont en raison inverse des densités, on a

$$\frac{d}{1} = \frac{h'}{h}.$$

dispositif de l'appareil peut être différent (*fig.* 48); les

Fig. 48



tubes plongent séparément par leur base dans des godets B que l'on remplit des deux liquides; ils sont réunis par

le haut et mis en rapport avec une petite pompe aspira Au moment où l'on fait le vide, les deux niveaux s' jusqu'en E et en F; et, s'ils sont les mêmes dans les les hauteurs EA et FB sont encore en raison inverse d sités.

La méthode employée par Dulong et Petit pour ob dilatation absolue du mercure est encore une variant procédé.

ARÉOMÈTRES A POIDS CONSTANT (¹). — Les aréomètres renheit et de Nicholson sont disposés de ma s'enfoncer toujours d'une même quantité d liquides : ce sont des appareils à volume co On les charge d'ailleurs de poids différents p tenir le même affleurement dans les divers li ils sont donc à poids variable. On a construit aréomètres avec des conditions inverses, à variable et à poids constant. Ce sont des tu verre (*fig.* 49) lestés dans le bas par du plomb mercure, renflés en M au-dessus du contre-p terminés par une tige cylindrique AB dont mètre extérieur est aussi régulier que possibl tige est creuse et porte, sur une bande de collée à l'intérieur, la graduation de l'appareil gés dans différents liquides, ces instruments rent à des hauteurs inégales; ils peuvent cons ment servir à des usages multiples que nous faire connaître.

Fig. 49.

A

B

M

VOLUMÈTRES. — Ils peuvent servir à mesurer les densi liquides. Plongeons l'un d'eux dans l'alcool, par exe perd tout son poids P, puisqu'il flotte, et c'est le poids lume v de l'alcool qu'il déplace; plongé dans l'eau, c'est le même poids P qu'il perd, mais c'est un autre vol

(¹) On attribue d'ordinaire l'invention de cette sorte d'aréomètre thie, qui vivait au IVe siècle. Il semble toutefois que des appareils de aient déjà été employés par Archimède.

qu'il déplace. Comme les densités sont en raison inverse des volumes occupés par un même poids, on a

$$d = \frac{v'}{v}.$$

La seule chose qu'il y ait à faire pour graduer l'instrument sera donc de mesurer et de marquer sur la tige le volume compris entre chaque point et la base de l'aréomètre.

Pour avoir ces volumes aisément et sûrement, il suffit de donner à l'appareil une forme géométrique simple; c'est dans ce but que Gay-Lussac ([1]) prit un tube de verre sans renflement, choisi parmi les plus cylindriques (*fig.* 50). Il le fermait en A et traçait sur la surface, à partir de la base, des divisions équidistantes qui sont proportionnelles aux volumes; il y versait ensuite la quantité de mercure nécessaire pour le faire enfoncer dans l'eau jusqu'au point 100 et fermait le sommet à la lampe. Supposons que l'instrument affleure dans un liquide à la division 75, la densité sera $\frac{100}{75}$, et en général $\frac{100}{n}$. Tel qu'il est figuré ci-contre, l'appareil ne peut mesurer que les densités plus grandes que celle de l'eau; mais, en plaçant le point 100 un peu plus bas et en prolongeant la division au-dessus, il pourra être employé pour les liquides moins denses que l'eau. On voit que l'appareil ne mesure pas directement les densités, mais les volumes de même poids; il se nomme ***volumètre*** pour cette raison. Mais il est très-facile de faire à l'avance le calcul de la densité correspondant à chaque affleurement et d'en inscrire la valeur à côté de chaque division.

Fig. 50. Fig. 51.

Bien que la forme des aréomètres soit généralement plus compliquée, on peut les graduer tous comme le volumètre précédent; seulement le renflement qu'ils portent, et qui est des-

([1]) Voir *Traité de Physique* de Biot, t. Ier.

tiné à les rendre moins longs, rend l'opération plus difficile. Voici comment on peut opérer. On leste l'instrument avec un contre-poids provisoire qui le fait affleurer dans l'eau au bas de la tige et lui donne un poids total p. On y ajoute ensuite des quantités p, $2p$ de mercure, ce qui double ou triple le poids, et aussi les volumes plongés dans l'eau. Ainsi les trois affleurements successifs correspondent à des volumes 1, 2, 3. On y marquera les divisions 50, 100, 150 (*fig.* 51); on divisera les intervalles qui les séparent en 50 parties égales, et enfin on donnera à l'appareil un poids définitif $2p$. Il s'arrêtera au point 100 dans l'eau, et on l'emploiera comme le volumètre précédent.

ARÉOMÈTRES DE BAUMÉ [1]. — L'aréomètre ayant cette propriété d'enfoncer plus ou moins dans les liquides différents est éminemment propre à donner des indications sur leur composition. Les acides à divers degrés de concentration, les sirops plus ou moins chargés, les alcools plus ou moins mêlés d'eau peuvent être étudiés par ce procédé. Baumé gradua d'une manière uniforme un appareil général marquant zéro dans l'eau et 15 dans un liquide composé de 15 parties de sel et 85 d'eau. La division était ensuite prolongée au delà. Cet appareil marque 66° dans l'acide sulfurique monohydraté, 36 dans l'acide azotique, etc. Quand il faut comparer des substances moins denses que l'eau, on fait inversement la graduation : on marque zéro dans une dissolution à $\frac{10}{100}$ de sel marin et 10 dans l'eau, puis on prolonge la division en remontant; c'est le pèse-liqueur qui indique 36 dans l'alcool du commerce. On voit que l'usage de cet instrument est général; aussi est-il très-répandu. Malheureusement les indications qu'il fournit sont purement conventionnelles et ne rappellent rien ni de la densité ni de la composition des liquides qui lui sont soumis.

ALCOOMÈTRE CENTÉSIMAL. — Gay-Lussac [2] a fait de l'aréo-

---

(1) BAUMÉ, *Avant-coureur*, 1768, n°s 45, 50, 51, 52, et 1769, n° 2; *voir aussi Éléments de Pharmacie* de Baumé.

(2) GAY-LUSSAC, voir *Instruction pour l'usage de l'alcoomètre centésimal*; Paris, 1824.

être une application plus rationnelle : il l'a gradué de manière indiquer d'une manière précise les proportions d'eau et d'alcool absolu que renferment les mélanges du commerce, et a donné à son instrument le nom d'*alcoomètre centésimal.*

On prépare divers mélanges en mettant dans des vases gradués 0,10; 0,20; 0,30, ..., 1,00 d'alcool absolu, puis on achève de les remplir avec de l'eau distillée, ce qui fait un volume total égal à 1. On plonge d'abord l'aréomètre dans l'alcool absolu, on le leste de façon qu'il s'y enfonce en totalité et l'on marque 100 au point d'affleurement. On le plonge ensuite successivement dans les divers mélanges, et sur les affleurements successifs on marque la proportion d'alcool en volumes que les dissolutions contiennent, c'est-à-dire 10, 20, 30, ... Les divisions que l'on obtient de cette manière ne sont pas égales; mais, comme leurs différences ne sont pas fort grandes, on les subdivise en 10 parties équidistantes, et l'on admet que le volume d'alcool d'une solution est exprimé en centièmes par le numéro d'ordre du trait affleurant. Ainsi, quand il est 25, la liqueur contient $\frac{25}{100}$ de son poids d'alcool.

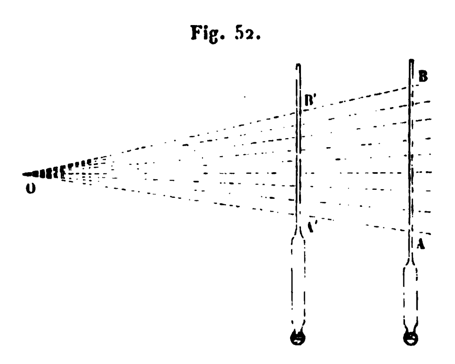
Toutes ces déterminations ont été faites à 15 degrés; mais la question se complique quand la température varie, car les densités changent et changent inégalement pour les différents mélanges. La graduation, qui était exacte à 15°, cesse de l'être à d'autres températures. Alors Gay-Lussac a étudié les variations de l'appareil, les a réduites en Tables, et, quand on veut avoir l'analyse exacte d'un mélange alcoolique, on prend: 1° la température, 2° le point d'affleurement, et l'on cherche dans un barême calculé la proportion d'alcool. C'est sur ces indications que l'on perçoit les droits de douane proportionnellement à l'alcool contenu dans le liquide.

Un alcoomètre étant difficile à graduer, on a établi d'abord un étalon auquel se rapportent tous les autres. Soit AB cet étalon (*fig.* 52). Si l'on construit un appareil plus petit, et que A' et B' soient les affleurements dans l'eau et dans l'alcool déterminés directement, les divisions intermédiaires devront partager proportionnellement AB et A'B'.

On construit sur un carton la figure ABO, dont la base représente l'alcoomètre étalon, et l'on place en A'B', parallèlement à

AB, une feuille de papier sur laquelle sont tracées les divisions extrêmes A'B'; on marque les divisions intermédiaires aux points d'intersection des secondes avec A'B' : il ne reste qu'à

Fig. 52.



rouler la feuille de papier A'B', à l'introduire dans la tige creuse de l'aréomètre, et à la fixer à la cire, de façon que ses extrémités soient en regard des points d'affleurement déjà marqués sur la tige.

Mesure de la capacité d'un vase. — On a vu, en s'occupant des dilatations, combien il est important de connaître exactement la capacité d'un vase. Cette question se présente à chaque pas dans la Physique, et l'on ne peut la résoudre avec précision qu'en y introduisant les mêmes corrections que dans la mesure des densités.

On pèse le vase plein d'eau à t^0 et l'on a, comme précédemment, en désignant la tare par π,

$$\pi = F + \frac{v(1+kt)}{1+\Delta_t} - v(1+kt)a.$$

On vide le vase et, le remettant dans la balance, on y ajoute, pour rétablir l'équilibre, un poids apparent $(P)(1-\sigma)$,

$$\pi = F + (P)(1-\sigma).$$

En retranchant ces équations, on obtient, pour déterminer v, la relation

$$v(1+kt)\left(\frac{1}{1+\Delta_t} - a\right) = (P)(1-\sigma).$$

Cette méthode atteint une précision très-grande quand la capacité que l'on veut mesurer est considérable; si, par exemple, elle est égale à 1^{lit} et que la balance soit sensible à 1^{mgr}, l'erreur ne dépasse pas le volume de 1^{mgr} d'eau, c'est-à-dire 1^{mmc}, et n'atteint que la $\frac{1}{1000000}$ partie de la capacité totale. Cette erreur serait relativement très-grande s'il s'agissait de jauger un tube capillaire dont le volume total fût comparable à 1^{mmc}. Mais on augmente la sensibilité de la méthode en jaugeant avec du mercure; l'équation précédente devient, dans ce cas,

$$v(1 + kt)\left(\frac{D}{1 + \Delta_t} - a\right) = (P)(1 - \sigma),$$

D et Δ_t représentant la densité et la dilatation du mercure. Si le tube a été rempli à zéro, on a plus simplement

$$v(D - a) = (P)(1 - \sigma).$$

Dans la plupart des cas, on pourra négliger a, qui est beaucoup plus petit que D, puisqu'il est égal à 0,001293. Si l'on veut se rendre compte de la précision des mesures que l'on exécute ainsi, il suffit de remarquer que, la balance étant sensible à 1 milligramme, elle apprécie un volume de mercure pesant 1 milligramme, et qui est $\frac{1}{13,596}$ ou $0^{mmc},07$.

Densité des principaux corps simples à l'état solide ([1]).

Aluminium...	fondu	2,50
	laminé	2,67
Antimoine		6,702 à 6,86
Argent		10,47 à 10,54
Arsenic sublimé		5,75
Bismuth.....	fondu	9,8
	travaillé	9,75
Bore cristallisé		2,68
Cadmium....	fondu	8,60
	laminé	8,69

(1) Tableau dressé d'après les nombres du *Dictionnaire de Chimie* de M. Wurtz.

Densité des principaux corps simples à l'état solide (suite).

Carbone	anthracite	1,3 à 1,8
	diamant	2,5 à 3,55
	graphite	2,1 à 2,2
Chrome	ordinaire	6
	cristallisé	6,8
Cobalt (fondu)		8,68
Cuivre	déposé électriquement	8,91
	laminé	8,95
Étain	fondu	7,285
	laminé	7,293
Fer	fondu	7,25
	forgé	7,4 à 7,9
Iode		4,498
Iridium fondu		21,15
Lithium		0,59
Magnésium		1,75
Manganèse		7,138 à 7,206
Mercure solide		14,391
Nickel	fondu	8,279 à 8,38
	forgé	8,666 à 8,82
Or	fondu	19,258
	écroui	19,367
Osmium		21,3 à 21,4
Phosphore		1,83
Platine	fondu	21,15
	martelé	21,7
Plomb		11,352 à 11,445
Potassium		0,865
Sélénium cristallisé		4,46 à 4,509
Silicium graphitoïde		2,49
Sodium		0,972
Soufre prismatique		1,98
Tellure		6,258
Thallium		11,862
Tungstène		18 environ
Uranium		18,4
Zinc	fondu	6,862
	martelé	7,2
Zirconium cristallisé		4,15

Densité de divers minéraux (1).

Ambre	1,06 à 1,11
Béryl	2,67 à 2,71
Corindon	4
Quartz	2,65
Émeraude	2,69 à 2,74
Idocrase	3,37 à 3,39
Malachite	3,92 à 4
Obsidienne	2,36
Rubis spinelle	3,55 à 3,61
Tourmaline	3,04 à 3,06
Topaze	3,51 à 3,55
Albâtre calcaire	2,69 à 2,78
» gypseux	2,64 à 2,90
Basalte	2,78 à 3,10
Granite	2,63 à 2,75
Gypse	2,17 à 2,20
Marbres calcaires	2,65 à 2,74

Autres solides.

Flint-glass	3,33
Verre de Saint-Gobain	2,49
Porcelaine de Sèvres	2,14
Bois de hêtre	0,85
Sapin	0,93
Peuplier	0,38
Liége	0,24

Densité de quelques liquides.

Eau à 4 degrés	1,000
Acide cyanhydrique	0,696
Aldéhyde	0,805
Huile d'olive	0,815
Alcool	0,815

(1) D'après Damour (voir *Annuaire du Bureau des Longitudes*, 1877, p. 391 394).

Densité de quelques liquides (suite).

Esprit-de-bois	0,821
Essence de térébenthine	0,870
Eau de mer	1,026
Acide nitrique	1,217
Sulfure de carbone	1,293
Acide sulfureux	1,491
Protochlorure de phosphore	1,616
Mercuramyle	1,663
Acide sulfurique	1,841
Bichlorure d'étain	2,267
Mercuréthyle	3,069
Brome	3,187
Alcool thallique	3,50
Mercure	13,596

CHAPITRE VII.

DE LA DENSITÉ DES GAZ.

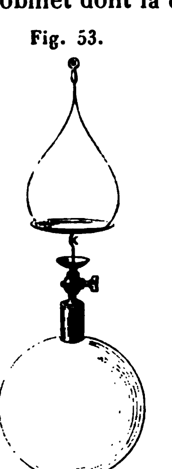
éthode de Biot et Arago. — Méthode de M. Regnault. — La densité des gaz est variable avec la pression; — avec la température. — Mesure indirecte de la dilatation des gaz. — Poids d'un volume de gaz à zéro et 760^{mm}. — Poids d'un volume de gaz sec ou humide à t° et à la pression H. — Variation du poids des gaz avec la latitude et l'altitude.

On appelle ordinairement *densité d'un gaz* le rapport de son oids à celui d'un égal volume d'air pris dans les mêmes circonstances de température et de pression.

Définie avec cette généralité, la densité ne peut être un ıombre constant; car, si l'on prend à zéro et à 760^{mm} les poids › et p' d'un même volume de gaz et d'air, la densité sera $\frac{p}{p'}$; nais, si l'on élève leur température jusqu'à t° et leur ıression jusqu'à H, ces gaz se dilateront et se comprimeront négalement. Par suite, les volumes qui étaient égaux cesseront le l'être, ou, ce qui revient au même, le rapport des poids de 'olumes égaux changera, et la densité variera avec t et H. 'ependant, comme la loi de Mariotte est sensiblement vraie ıour la plupart des gaz et que leurs divers coefficients de dilaation sont à peu près égaux, leur densité éprouve des variations énéralement assez faibles pour qu'on les puisse négliger. léanmoins, pour rester dans des termes plus exacts, nous ne upposerons pas que la densité d'un gaz soit constante, et nous ı mesurerons dans un cas bien défini, en prenant le rapport es poids de volumes égaux de ce gaz et d'air à la température e zéro et sous la pression de 760^{mm}.

MÉTHODE DE BIOT ET ARAGO ([1]). — Après cette définition, nous allons étudier les procédés qui ont été employés pour obtenir ces densités. Le premier travail précis fut exécuté par Biot et Arago : en voici le principe. On prend un ballon de verre à robinet dont la capacité est de 5 ou 6^{lit} (*fig.* 53). On y fait le vide et on le pèse. Ensuite on le remplit de gaz, et l'augmentation de poids est égale au poids du gaz introduit. On répète la même opération avec l'air, et, en divisant l'un par l'autre les poids du gaz et de l'air qui ont successivement rempli la capacité du ballon, on obtient la densité. Cette méthode est celle du flacon. Rien n'est plus simple en principe, mais rien n'est plus compliqué en fait, comme on va le voir par les détails que nous allons donner.

Fig. 53.



1° Pour ne laisser dans le ballon aucune trace d'air ou d'humidité, on y fait le vide et on le remplit alternativement plusieurs fois de suite avec le gaz sec dont on veut trouver la densité; puis, ayant fait une dernière fois le vide avec le plus grand soin, on ferme le robinet en mesurant au même moment, par un thermomètre placé tout près du ballon et par l'éprouvette de la machine pneumatique, la température t et la pression h du gaz resté dans l'intérieur. Le poids de cette quantité de gaz est $\frac{x(1+kt)}{1+\alpha t}\frac{h}{760}$, si l'on désigne par x le poids inconnu du même gaz qui remplirait le même ballon à zéro et à 760^{mm}.

2° On suspend le ballon ainsi préparé au plateau d'une balance sensible et l'on trouve un poids apparent $(\text{P}')(1-\sigma)$. Il est évident que le poids vrai (P) du ballon est égal à $(\text{P}')(1-\sigma)$ diminué du poids du gaz resté qui est $\frac{x(1+kt)}{1+\alpha t}\frac{h}{760}$, et augmenté du poids E de l'air déplacé

$$(\text{P}) = (\text{P}')(1-\sigma) - \frac{x(1+kt)}{1+\alpha t}\frac{h}{760} + \text{E}.$$

([1]) Biot et Arago, *Mémoires de l'Académie des Sciences*; 1806.

Pour calculer E, on note, au moment même de la pesée : 1° la pression atmosphérique H′; 2° la température t'; 3° la force élastique f' de la vapeur d'eau. L'atmosphère étant alors composée d'air sec dont la pression est $H'-f'$, et de vapeur dont la tension est f', le poids perdu est

$$E=\frac{y(1+kt')}{1+\alpha t'}\cdot\frac{(H'-\frac{3}{8}f')}{760}+e;$$

y désigne le poids de l'air normal qui remplirait le ballon à zéro et e la perte de poids de la matière du ballon ; nous la supposerons constante, à cause de sa faible valeur.

En remplaçant E dans l'équation précédente, le poids (P) du ballon vide et pesé dans le vide sera

$$(P)=(P')(1-\sigma)+\frac{y(1+kt')}{1+\alpha t'}\frac{(H'-\frac{3}{8}f')}{760}-\frac{x(1+kt)}{1+\alpha t}\frac{h}{760}+e.$$

3° On remet le ballon en communication avec la source du gaz qu'on laisse entrer en ouvrant le robinet. Le ballon se remplit à une température t'' et sous une pression H''; il contient maintenant un poids total de gaz $\frac{x(1+kt'')}{1+\alpha t''}\frac{H''}{760}$.

4° On cherche de nouveau le poids apparent $(P''')(1-\sigma)$ du ballon ; on observe comme précédemment la pression barométrique H''', la température t''', la force élastique f''', et l'on calcule, comme on l'a fait tout à l'heure, le poids vrai du ballon, qui est

$$(P)=(P''')(1-\sigma)+\frac{y(1+kt''')}{1+\alpha t'''}\frac{H'''-\frac{3}{8}f'''}{760}-\frac{x(1+kt'')}{1+\alpha t''}\frac{H''}{760}+e.$$

En retranchant ces deux valeurs de (P) l'une de l'autre, on a la relation

$$0=[(P''')-(P')](1-\sigma)+\frac{y}{760}\left[\begin{array}{l}\frac{1+kt'''}{1+\alpha t'''}(H'''-\frac{3}{8}f''')\\ -\frac{1+kt'}{1+\alpha t'}(H'-\frac{3}{8}f')\end{array}\right]$$
$$+\frac{x}{760}\left(\frac{1+kt}{1+\alpha t}h-\frac{1+ut''}{1+\alpha t''}H''\right).$$

On recommencera ensuite la même série d'opérations en remplissant le ballon avec de l'air sec ; elles se feront absolument de la même manière et conduiront à la même formule; mais les diverses valeurs des températures et des pressions seront différentes, et x sera remplacé par y, y étant toujours le poids de l'air normal remplissant le ballon à zéro. Nous aurons

$$0 = [(P'''_1) - (P'_1)](1 - \sigma) + \frac{y}{760}\left[\frac{1 + kt'''_1}{1 + \alpha t'''_1}\left(H'''_1 - \tfrac{3}{8}f'''_1\right) - \frac{1 + kt'_1}{1 + \alpha t'_1}\left(H'_1 - \tfrac{3}{8}f'_1\right)\right]$$
$$+ \frac{y}{760}\left(\frac{1 + kt_1}{1 + \alpha t_1}h_1 - \frac{1 + kt''_1}{1 + \alpha t''_1}H''_1\right).$$

Ces deux équations permettront de trouver x et y, et l'on obtiendra la densité en divisant x par y. Il est évident que le facteur $(1 - \sigma)$ disparaîtra dans ce calcul, c'est-à-dire qu'il n'y aura à faire aucune correction sur les poids marqués.

On trouvera à la fin du Chapitre les densités mesurées par cette méthode, et l'on pourra s'assurer qu'elle a donné des résultats exacts. Il est même probable que, si des erreurs y sont visibles, comme pour le cas de l'hydrogène, elles tiennent plutôt à l'impureté des gaz étudiés qu'aux expériences elles-mêmes.

La multiplicité des déterminations qu'il faut faire dans cette mesure des densités et le nombre des corrections qu'elles introduisent dans le résultat rendent ces recherches extrêmement délicates. Il est cependant impossible de négliger aucune de ces précautions sans être exposé à de graves erreurs. En effet, pour ce qui concerne les gaz que l'on enferme dans le ballon, ils prennent tous les volumes possibles quand leurs pressions changent, et ils se dilatent considérablement quand leurs températures s'élèvent. De là découle la nécessité absolue de déterminer avec toute la précision possible les températures et les pressions au moment même où l'on introduit ces gaz. D'un autre côté, la réduction au vide, qui avait une influence minime lorsqu'il était question des solides et des liquides, parce qu'elle était une fraction très-petite du poids brut, devient capitale pour les gaz, parce que le poids de l'air déplacé est souvent

égal et quelquefois supérieur à celui du gaz enfermé dans le ballon. Cela oblige à mesurer très-exactement cette perte de poids, et par conséquent à faire entrer en ligne de compte les variations atmosphériques avec autant de précision que les variations du gaz lui-même.

On peut dire que la méthode qui vient d'être exposée offre ce caractère spécial d'être simple en principe, mais fort complexe dans l'exécution, d'aborder le phénomène de front avec des appareils simples qui n'éliminent aucune erreur, sauf à le corriger d'une foule d'influences perturbatrices qui le modifient; et, comme chacune de ces corrections apporte son erreur propre, le résultat définitif est d'autant plus incertain que leur nombre est plus grand. On peut suivre une marche entièrement opposée, qui consiste à combiner les expériences de manière à annuler les causes d'erreur, afin de ne plus être obligé de les mesurer ni d'en tenir compte. Dans ce cas, les appareils peuvent se compliquer, mais les observations se simplifient et le degré de certitude du résultat est d'autant plus grand que l'on a mieux réussi à dégager le phénomène de tous les accidents qui le compliquent. Nous venons d'exposer la méthode qui laisse subsister toutes les causes d'erreur pour les calculer toutes; nous allons lui opposer maintenant celle qui les élimine toutes et qui n'a rien à corriger; elle a été imaginée et pratiquée par M. Regnault.

MÉTHODE DE M. REGNAULT (¹). — M. Regnault prend deux ballons de 10^{lit} environ, venant d'une même fabrique et soufflés de la même fonte; il les choisit parmi ceux qui ont le volume le plus égal, et il fait disposer sur chacun d'eux une armature à robinet identique, scellée au minium. Une première opération a pour but de leur donner exactement le même volume extérieur. A cet effet M. Regnault les emplit d'eau, les suspend aux plateaux d'une forte balance et, après les avoir équilibrés, il les plonge tous deux dans une grande cuve pleine d'eau. Tous les deux éprouvant des poussées qui sont inégales,

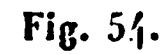
(¹) REGNAULT, *Relation des expériences*, etc., t. I, p. 121, et *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXI.

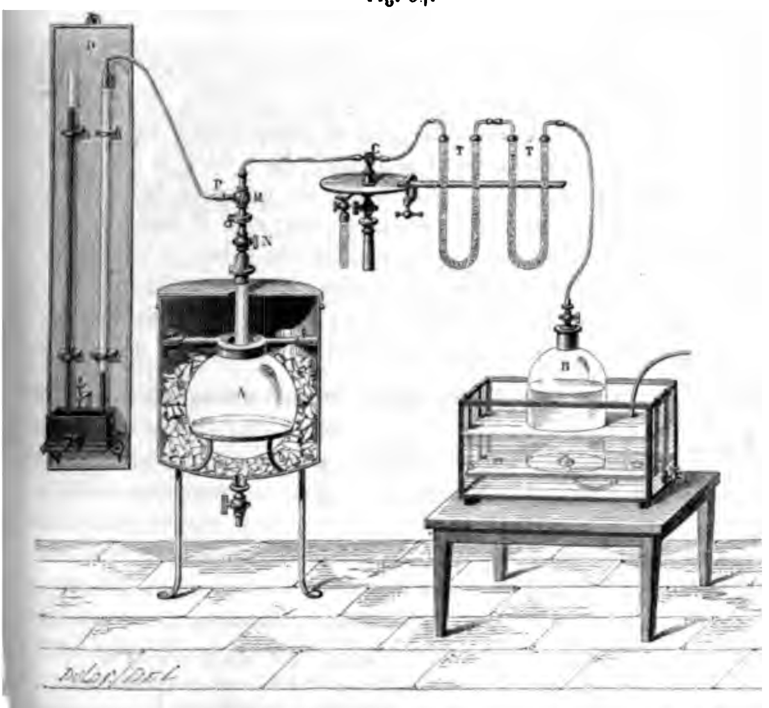
parce que l'un est toujours un peu plus grand que l'autre, l'équilibre est rompu au moment de l'immersion, et pour le rétablir il faut ajouter d'un côté un poids que l'on mesure et qui est égal à p. M. Regnault prépare alors un tube de verre fermé qui perde un poids p dans l'eau, il l'accroche à celui des ballons qui est le plus petit, et, en recommençant l'immersion, il constate que cette addition a rendu les deux poussées égales et par suite les deux volumes extérieurs identiques.

Ayant ainsi deux volumes égaux d'un même verre, il est évident que si on les suspend dans l'air, vides ou non, mais fermés, aux deux plateaux d'une balance, ils éprouveront des pertes de poids égales et qui se détruiront, quelles que soient les variations de température, de pression et d'état hygrométrique de l'atmosphère. C'est, en effet, ce que M. Regnault a vérifié en équilibrant ces deux ballons une fois pour toutes et en les laissant suspendus dans l'air où ils demeurèrent en équilibre parfait pendant plus de quinze jours. Cela étant, si l'on vient à faire le vide ou à introduire du gaz dans l'un d'eux, la diminution ou l'augmentation de poids qui en résultera sera uniquement produite par le gaz enlevé ou introduit, et les pertes de poids des deux ballons demeurant toujours égales, il n'y aura pas à en tenir compte. Voilà donc une première cause d'erreur éliminée et une première correction devenue inutile. Il faut en faire autant de la température du gaz intérieur, et l'on y parviendra comme il suit.

On soutient par des supports convenables l'un des ballons en A (*fig.* 54), au milieu d'un vase en zinc plein de glace et muni d'un robinet pour laisser écouler l'eau de fusion. Au-dessus de la tubulure N de ce ballon se fixe, par un collier à gorge, un raccord M portant un robinet à trois voies et donnant issue à deux tubes, l'un P qui communique avec un baromètre différentiel D, l'autre MC qui conduit à un deuxième robinet à trois voies C par lequel on le met en relation, soit avec une machine pneumatique, soit avec le réservoir de gaz B, en passant par des tubes à dessiccation T, T. Au moyen de cette machine, et en dirigeant convenablement le robinet C, on enlève et l'on fait rentrer le gaz à plusieurs reprises successives; puis, après avoir fait une dernière fois le vide avec beaucoup

de soin, on tourne le robinet M de manière à séparer le ballon de la machine pneumatique, tout en le laissant en communication avec le manomètre. On mesure au cathétomètre la différence h des deux niveaux, et l'on ferme le robinet N. Le ballon contient à ce moment un volume V_0 de gaz à la température de zéro et sous la pression h. Après cela, on démonte


Fig. 54.



le raccord M, et, le ballon étant enlevé, essuyé et accroché à l'un des plateaux de la balance pendant que l'autre est soutenu au second plateau, on établit l'équilibre avec de la grenaille. Aussitôt qu'on retire ce ballon du réfrigérant, il se réchauffe et se dilate ; mais cela ne change rien à la quantité de gaz qu'il contient et n'influe pas sur sa pesée.

M. Regnault replace ensuite ce ballon au milieu de la glace, et il ouvre le robinet N. Alors le gaz pénètre dans l'intérieur

du ballon, la pression totale devient égale à celle de l'at sphère, que nous désignerons par H, et l'on a introduit un volume de gaz égal à V_0, à la température de zéro et la pression $H - h$. En reportant l'appareil dans la balance trouve une augmentation de poids P : c'est le poids du entré dans le ballon.

Si ce même gaz était à la pression de 760mm, le poids viendrait $P \frac{760}{H - h}$.

En résumé, on a trouvé le poids du gaz qui remplit le b à zéro, sans avoir eu besoin de faire la correction du vide connaître l'état hygrométrique ni la température de l'a sphère, et sans avoir mesuré la température du gaz. La s correction qu'il y ait eu à faire a été de ramener la pres à 760mm; mais, comme h est très-petit, que H est touj très-près de 760mm, cette correction est très-faible, et les ine titudes de la loi de Mariotte ne l'affectent pas sensiblemen

Ce que l'on a fait pour le gaz dont on veut obtenir la « sité, on le répète ensuite pour l'air; on obtient de m $P' \frac{760}{H' - h'}$ pour le poids du même volume à zéro et à 76 l'on a

$$D = \frac{P}{P'} \frac{H' - h'}{H - h}.$$

Les résultats des expériences les plus exactes se trouv résumés dans le tableau suivant :

	BIOT et ARAGO.	DULONG et BERZÉLIUS.	DUMAS et BOUSSINGAULT.	REGNAULT
Air............. ...	1,00000	1,0000	1,0000	//
Oxygène....	1,10359	1,1026	1,1057	1,10563
Azote......	0,96913	0,976	0,972	0,97137
Hydrogène........	0,07321	0,0687	0,0693	0,06926
Acide carbonique ..	1,51961	1,5245	//	1,52901
Ammoniaque.......	0,59669	//	//	//
Acide chlorhydrique	1,24740	//	//	//

ION DE LA DENSITÉ AVEC LA PRESSION ET LA TEMPÉRATURE.
ır que la densité d'un gaz soit constante à toute tem- et à toute pression, il faut que ce gaz obéisse à la i de dilatation et de compressibilité que l'air : c'est ıous allons maintenant démontrer par l'expérience. ns qu'après avoir vidé le premier ballon et l'avoir dans la balance avec le deuxième qui le tare nous le ıs dans la glace, que nous y laissions rentrer du gaz ıugmenter la pression d'abord de h, ensuite de h_1, puis ., et qu'après chaque introduction nous déterminions p, p_1, p_2 du gaz rentré. Supposons encore que nous s les mêmes mesures, sous les mêmes pressions, avec t que nous trouvions les poids p', p'_1, p'_2, les densités ier gaz seront

$$\frac{p}{p'}, \quad \frac{p_1}{p'_1}, \quad \frac{p_2}{p'_2}, \quad \ldots,$$

sions

$$h, \quad h_1, \quad h_2, \quad \ldots.$$

l'oxygène, l'azote, l'hydrogène et en général pour les suivent la loi de Mariotte, les poids p, p_1, p_2 sont à peu portionnels aux pressions : il en est de même pour les rrespondants p', p'_1, p'_2 de l'air ; par conséquent les de ces gaz doivent rester sensiblement constantes sions h, h_1, h_2 ; c'est ce que l'expérience vérifie. Mais, s'agit de l'acide carbonique et en général des gaz voi- eurs points de liquéfaction, les poids p, p_1, p_2 crois- ıs rapidement que les pressions ; il doit en être de es densités. Les nombres suivants, que nous devons à ault, mettent ce résultat en évidence pour l'acide car- :

Température.	Pression.	Densité.
o	mm	
0	224,00	1,52145
0	374,13	1,52366
0	760,00	1,52910

ı été prouvé que le coefficient de dilatation de l'acide que est plus grand que celui de l'air, et il en résulte

que la densité de ce gaz doit diminuer quand la temp s'élève. Soit, en effet, p le poids d'acide carbonique co zéro dans le ballon, il deviendra à T° et sous la pression $\frac{p(1+kT)}{1+\alpha T}$. De même, le poids p' de l'air co zéro dans le même ballon deviendra $\frac{p'(1+kT)}{1+\alpha' T}$ à T°, et sité de l'acide carbonique sera, à zéro,

$$d_0 = \frac{p}{p'};$$

à T°,

$$d_T = \frac{p}{p'} \frac{1+\alpha' T}{1+\alpha T};$$

et, comme le coefficient α est plus grand que α', d_T de plus petit que d_0. Pour justifier cette conséquence expé talement, on conserve la méthode de M. Regnault; m lieu de placer le ballon dans la glace pendant qu'on le de gaz, on le plonge dans une étuve pleine de vapeu bouillante et l'on trouve la densité à 100°, comme on primitivement obtenue à zéro. L'expérience a donné le suivant :

A zéro..............	1,52910
A 100°...............	1,52418

III. Dans l'étude de la loi de Mariotte, nous avons an sans démonstration, que les gaz liquéfiables, qui s'é beaucoup de la loi aux températures ordinaires, s'en r chent à mesure qu'on les échauffe : c'est au moyen des riences sur la densité qu'on prouve ce fait. Nous veno effet, de montrer qu'à la température de zéro l'acide nique offre des densités croissant avec la pression, qu'il est très-compressible. Si donc, à 100°, la compres de ce gaz est encore plus grande que celle de l'air, sa croîtra encore avec la pression ; et si, au contraire, il se prime comme l'air, il aura une densité constante. Or on à 100° les nombres suivants :

Température.	Pressions.	Densités.
100°	383^{mm}	1,52410
100	760	1,52418

La densité n'ayant pas varié entre 383 et 760^{mm}, on doit en conclure que la loi de Mariotte est vraie pour l'acide carbonique à 100°, jusqu'à la pression de 760^{mm}.

MESURE DE LA DILATATION DES GAZ. — Après qu'on a trouvé le poids $\frac{PH}{H-h}$ d'un gaz contenu dans le ballon à zéro sous la pression H, on peut mesurer sa dilatation en portant le ballon dans la vapeur d'eau à la température T. En ouvrant le robinet pendant un temps très-court, une portion du gaz s'échappe, la pression redevient H et le poids diminue d'une quantité π que l'on mesure, et qui est la différence entre le poids primitif $\frac{PH}{H-h}$ et le poids $\frac{PH}{H-h}\frac{1+kT}{1+\alpha T}$ de la quantité qui reste après qu'on a chauffé. On a donc

$$\frac{PH}{H-h}\left(1-\frac{1+kT}{1+\alpha T}\right)=\pi,$$

équation qui peut servir à déterminer α. M. Regnault a obtenu par cette méthode les coefficients de dilatation suivants, sensiblement égaux à ceux qu'il avait directement mesurés :

Air.	Acide carbonique.
0,003665	0,0037119

POIDS D'UN VOLUME DE GAZ A $t°$ ET A H^{mm}. — La connaissance de la densité des gaz ne suffit pas pour les applications; il faut pouvoir calculer le poids d'un volume quelconque de ces gaz dans toutes les circonstances possibles de température et de pression. Or il est clair qu'il suffirait pour cela de multiplier par la densité du gaz le poids d'un volume d'air égal, pris à la même température et à la même pression. Cherchons donc le poids de 1^{cc} d'air normal, c'est-à-dire sec, à zéro et à 760^{mm}. Nous emploierons (1) le ballon compensé qui a servi à la recherche des densités; nous déterminerons le poids de l'air qu'il contient à zéro et sous la pression $H-h$, et nous aurons

(1) REGNAULT, *Relation des expériences*, etc., t. I, p. 151, et *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXI.

le poids X de l'air qui le remplit à 760^{mm} et à zéro par la formule

$$X = P\frac{760}{H - h}.$$

Ce poids étant trouvé, il n'y a plus qu'à mesurer son volume, c'est-à-dire celui du ballon à zéro ; il faut donc jauger ce ballon. Bien que nous ayons fait connaître d'une manière générale la marche de cette opération, nous allons en suivre les détails dans ce cas particulier.

Après avoir laissé le ballon se remplir d'air atmosphérique, on le pèse ouvert sans le compenser par un ballon semblable; on obtient un poids apparent P'. Pour remplir ce vase avec de l'eau distillée, qui doit être privée d'air, on visse à son goulot un tube recourbé en siphon et plongeant dans un réservoir voisin plein d'eau bouillante. En chauffant d'abord le ballon, puis le laissant refroidir, une partie du liquide pénètre à l'intérieur; en chauffant de nouveau, l'eau introduite entre en ébullition, chasse l'air par un courant de vapeur, et, quand le ballon se refroidit, l'eau du réservoir pénètre par le siphon dans l'intérieur et le remplit exactement. Comme elle était bouillante, cette eau ne contient aucune trace d'air. On abandonne ensuite à lui-même l'appareil qui reste plein, on l'entoure d'une masse de glace et on le laisse en cet état pendant une nuit tout entière, afin d'être bien sûr que toute la masse prenne la température de la glace fondante. Le lendemain, on ferme le ballon, on l'essuie et on le pèse. Comme l'eau se contracte de zéro à 4° et qu'elle reprend à 9° seulement le volume qu'elle avait à zéro, il n'y a aucun inconvénient à maintenir le ballon fermé et à le peser dans l'air après l'avoir laissé se réchauffer jusqu'à la température ambiante t, pourvu qu'elle soit inférieure à 9°. Le poids réel (E) de l'eau contenue dans le ballon est alors égal au poids apparent trouvé P'', diminué du poids apparent du ballon P' et augmenté du poids de l'air atmosphérique déplacé par l'eau :

$$(E) = P'' - P' + \frac{X}{1}\cdot\frac{(1 + kt)(H - \frac{3}{8}f)}{(1 + \alpha t)760}.$$

Cette eau était à zéro quand elle remplissait le ballon; mais,

en multipliant son poids (E) par $1 + \Delta_0$, on obtient le poids de l'eau qui, à la température de 4°, remplirait le volume V_0, et le nombre de grammes que contient ce poids exprime le nombre de centimètres cubes qui se trouvent dans V_0. On a

$$(E)(1 + \Delta_0) = V_0.$$

On vient donc de trouver : 1° le poids X d'air normal qui remplit le ballon à zéro ; 2° le volume V_0 qu'il occupe ; par conséquent, $\frac{X}{V_0}$ sera le poids en grammes de 1^{cc} d'air à zéro et à 760^{mm}. Le nombre trouvé par M. Regnault est

$$0^{gr},001293187.$$

Comme le poids de 1^{cc} d'eau est égal à 1^{gr}, le nombre 0,001293187 représente la densité de l'air par rapport à l'eau. Si l'on réduit ce nombre en fraction ordinaire, on trouve $\frac{1}{773}$, qui est fréquemment employé dans les calculs d'application. Le poids de 1^{lit} d'air est

$$1^{gr},293187.$$

En multipliant le poids trouvé pour l'air par la densité de chaque gaz ([1]), on forme le tableau suivant des poids de 1^{lit} de chaque gaz à zéro et à 760^{mm} :

	gr
Air	1,293187
Azote	1,256157
Oxygène	1,429802
Hydrogène	0,089578
Acide carbonique	1,977414

([1]) Pour les gaz qui attaquent les métaux à la température ordinaire, il faut éviter l'emploi des garnitures métalliques ; au lieu de mesurer la densité, on détermine alors directement le poids du litre de gaz étudié.

A cet effet, on remplace les ballons à robinet par de simples flacons en verre mince bouchés à l'émeri, et que l'on remplit par déplacement, suivant la méthode employée en Chimie, pour le chlore par exemple. On détermine alors l'excès positif ou négatif du poids du flacon plein de gaz sur le poids du même flacon plein d'air, et il ne reste qu'à mesurer le volume du flacon par un jaugeage à l'eau. Le poids du litre d'air étant connu, on a alors tous les éléments nécessaires pour déterminer le poids du litre de gaz et, par suite, la densité.

A une température t, sous la pression H, le poids de 1^{lit} d'air sec deviendra

$$1^{gr},293187 \frac{H}{(1+\alpha t)\,760}.$$

Pour un gaz quelconque dont la densité est d, ce poids sera, si l'on suppose la densité constante,

$$1^{gr},293187 \frac{Hd}{(1+\alpha t)\,760};$$

si le gaz est humide et que la force élastique de la vapeur soit f,

$$1^{gr},293187 \frac{(H-f)d+\frac{5}{8}f}{(1+\alpha t)\,760}.$$

VARIATION DU POIDS DES GAZ AVEC L'ALTITUDE ET LA LATITUDE. — Les poids des gaz sont soumis à une cause de variation qui n'atteint pas les solides et les liquides. On sait que la pesanteur augmente vers les pôles et qu'elle diminue vers l'équateur; on sait également qu'elle décroît quand on s'élève au-dessus de l'horizon. Les poids des diverses substances ne sont donc pas constants; mais, les variations que leur font subir les changements de lieu ou d'altitude s'exerçant à la fois sur toutes les matières et indépendamment de leur nature, elles se produisent aussi bien sur les *poids* que sur les corps pesés, et le nombre de grammes qui exprime le poids d'un corps reste le même sur tous les points du globe. Ce qui varie, c'est la valeur du gramme, qui change proportionnellement à la pesanteur. On démontre que, si l'accélération de la pesanteur est g au niveau de la mer et à la latitude de 45°, elle est exprimée, à une latitude λ et à une hauteur h, par la formule suivante, dans laquelle R représente le rayon moyen de la Terre :

$$g' = g\left(1-\frac{2h}{R}\right)(1-0,002552\cos 2\lambda).$$

Cela posé, il faut remarquer que les gaz, pour être définis, devant être pris sous une pression convenue, on les ramène à la pression de 760^{mm} de mercure. Mais il est évident qu'une

telle colonne de mercure pèse plus au pôle qu'à l'équateur, et que les gaz soumis à sa pression se contractent quand elle pèse davantage et se dilatent quand elle pèse moins. En prenant un gaz sous la pression de 760^{mm} de mercure, on le prend donc sous une pression variable, et, si elle est 1 à la latitude de 45° et à l'altitude de zéro, elle est dans un lieu quelconque, et en négligeant une quantité très-petite,

$$p = 1 - \frac{2h}{R} - 0{,}002552 \cos 2\lambda.$$

Comme, d'un autre côté, le poids de 1^{cc} d'air varie proportionnellement à sa pression, il changera de l'équateur au pôle proportionnellement à p.

Après avoir déterminé ce poids à Paris, à une station dont la latitude et l'altitude étaient connues, on a calculé ce qu'il devient à la latitude de 45° et au niveau de la mer, et l'on a trouvé

$$0^{gr},001292673;$$

la formule générale suivante donnera ensuite ce poids en grammes à une station quelconque sur le globe :

$$a = 0^{gr},001292673 \left(1 - \frac{2h}{R} - 0{,}002552 \cos 2\lambda\right).$$

CHAPITRE VIII.

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES VAPEURS ET DE LEUR DENSITÉ.

Propriétés des vapeurs. — Vapeurs non saturées. — Vapeurs saturées.
Étude des vapeurs non saturées. — Mesure de la densité des vapeurs. — Procédé de Gay-Lussac. — Appareil de M. Regnault. — Procédé de M. Dumas. — Expériences de MM. Deville et Troost. — Étude des propriétés des vapeurs d'après leur densité. — Expériences de M. Bineau, de M. Cahours et de M. Regnault. — Densité des vapeurs saturées. — Expériences de Fairbairn et Tate. — Étude directe de la dilatation et de la compressibilité des vapeurs. — Expériences de M. Herwig.
Identité des gaz et des vapeurs. — Procédés employés pour liquéfier les gaz.

PROPRIÉTÉS DES VAPEURS.

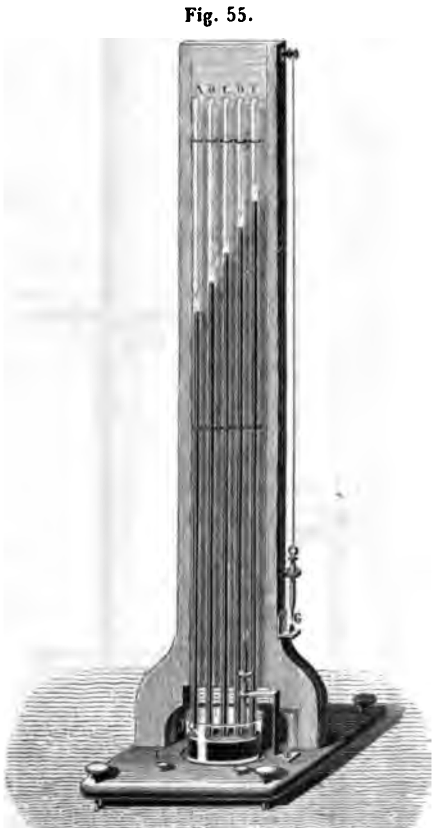
Je suppose que l'on ait plongé dans une cuvette pleine de mercure deux baromètres bien purgés d'air et qu'on introduise dans l'un d'eux une petite quantité d'eau au moyen d'une pipette recourbée. Ce liquide montera au-dessus du mercure, et l'on verra le niveau s'abaisser d'une quantité variable avec la température, et qui sera de 17^{mm} environ à 20°. La même expérience réussit avec tous les liquides, et il n'y a de différence entre eux que l'étendue de la dépression que l'on observe. L'abaissement du niveau est, par exemple, de 60^{mm} pour l'alcool et de 400^{mm} pour l'éther. On peut, en général, comparer les liquides sous ce rapport au moyen de l'appareil représenté (*fig.* 55).

L'analogie de cet effet avec celui qui résulte de l'introduction d'un gaz dans le baromètre étant évidente, on admet qu'une portion du liquide se transforme instantanément en

vapeur, que cette vapeur possède une force élastique qui pèse sur le mercure et se mesure par la dépression qu'il éprouve.

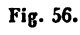
Nous devons chercher maintenant si l'analogie que nous venons de reconnaître entre les gaz et les vapeurs est complète,

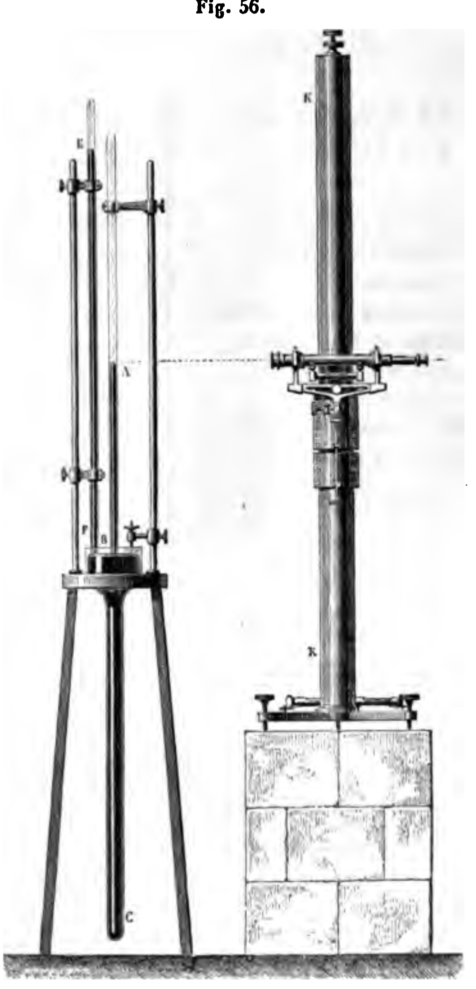
Fig. 55.



ou s'il existe entre eux des différences essentielles. Pour faire cette comparaison, il est avant tout nécessaire de distinguer deux cas : celui où la vapeur emprisonnée dans le tube n'est pas en contact avec un excès du liquide qui lui a donné naissance, et celui où une portion de ce liquide reste au-dessus du mercure. Nous traiterons d'abord le premier cas.

VAPEURS NON SATURÉES. — Nous nous servirons de l'appa
(*fig.* 56) qui a été employé déjà pour étudier la loi de Mario


Fig. 56.



à des pressions basses. Le tube à vapeur A, divisé dans tou
sa longueur en parties d'égale capacité, est disposé de faç
qu'on puisse progressivement le soulever ou l'abaisser, et m

rer la dépression du mercure avec un cathétomètre. On connaîtra qu'en faisant varier le volume occupé par la vapeur fait aussi varier sa pression, et que dans chaque cas le oduit de ce volume par cette pression est sensiblement nstant, c'est-à-dire que la loi de Mariotte s'applique aux peurs, comme elle s'applique aux gaz, et avec les mêmes strictions.

Si l'on voulait ensuite mesurer la dilatation de ces vapeurs, pourrait se servir du même appareil qu'on entourerait d'un anchon plein d'eau plus ou moins chaude; on terminerait la rtie supérieure du baromètre A par un vaste réservoir; on mplirait à zéro de vapeur d'éther, par exemple. Après l'avoir hauffé, on soulèverait le tube jusqu'à reproduire la pression imitive, et l'augmentation de volume permettrait de calculer dilatation. On trouverait ainsi que le coefficient de cette latation change très-peu avec la nature et la pression des peurs, et qu'il est compris entre 0,00366 et 0,00380, comme ur les gaz.

A la vérité, ces déterminations n'ont jamais été faites de tte manière; mais les résultats que nous énonçons ont été tenus par des expériences que nous ferons bientôt connître.

Dès lors on peut conclure que les vapeurs qui ne sont pas ouillées par un excès de liquide sont caractérisées par les êmes propriétés physiques que les gaz, que la formule générale

$$\frac{\text{VH}}{1+\alpha t}=\frac{\text{V}'\text{H}'}{1+\alpha t'}$$

applique à cette nouvelle classe de corps comme elle s'appliquait aux gaz, avec le même degré d'exactitude, et que le oefficient α y prend des valeurs sensiblement égales à celles ui conviennent aux gaz.

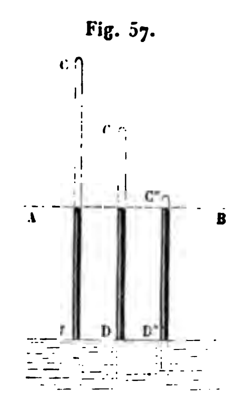
VAPEURS SATURÉES. — Mais les choses ne se passent plus insi quand il reste dans le baromètre un excès de liquide.

I. Si l'on soulève le tube C dans ce nouveau cas (*fig.* 57), niveau du mercure ne s'élève point : il reste constamment la même hauteur AB, c'est-à-dire que la pression de la va-

peur ne change pas. Cela tient à ce qu'une nouvelle portion de liquide se vaporise aussitôt que l'espace superposé s'agrandit; si on l'augmente de v, il se forme un volume v de vapeur, et les choses continuent de se produire ainsi tant qu'il reste du liquide à vaporiser. Ainsi non-seulement les vapeurs se forment instantanément dans le vide, comme nous l'avons vu; mais elles y prennent une force élastique indépendante du volume qu'elles occupent et qui est invariable quand la température est fixe.

II. Quand on vient ensuite à abaisser le tube, on détermine un effet inverse : la vapeur repasse à l'état liquide à mesure que l'espace qu'elle occupe décroît. S'il diminue de v, un volume v de vapeur se condense. Aussi voit-on le niveau rester fixe à la hauteur AB, et, quand le sommet du tube continuant à descendre atteint ce niveau, la vapeur a disparu, et le liquide s'est reformé en totalité. Cette expérience nous montre que non-seulement la pression est invariable, mais qu'elle ne peut être augmentée par une réduction de volume. On dit qu'elle est *maximum*, que l'espace est *saturé* et que la vapeur est à l'état de *saturation*.

Fig. 57.



III. Si nous entourons l'appareil avec un manchon qu'on puisse remplir d'eau chaude, et si nous reproduisons les mêmes expériences à diverses températures maintenues constantes pendant chaque épreuve, nous trouvons dans chaque cas que la vapeur atteint une pression constante et maximum, mais qui est d'autant plus grande que la température est plus élevée. Elle croît très-rapidement et indéfiniment avec cette température.

IV. Puisque cette tension maximum est indépendante du volume et qu'elle augmente avec la température, il faut conclure que la quantité pondérable de vapeur nécessaire pour saturer un espace donné est proportionnelle au volume, et qu'à volume égal elle croît avec la température. On augmentera cette quantité en augmentant ce volume et cette température, soit

séparément, soit à la fois, et, inversement, on a deux moyens pour ramener partiellement une vapeur saturée à l'état liquide : l'un est de diminuer son volume, l'autre est d'abaisser sa température.

V. Il y a deux moyens d'amener à l'état de saturation une vapeur non mouillée : 1° en la comprimant, car alors la tension augmente jusqu'à devenir égale à la force élastique maximum; 2° en diminuant sa température sans changer sa pression, car la tension maximum baisse avec cette température.

VI. Quand une vapeur non saturée passe d'une température t à une température t', et d'un volume V à un volume V', sa pression H se change en H', que l'on calcule par la relation

$$\frac{VH}{1+\alpha t} = \frac{V'H'}{1+\alpha t'}.$$

Mais cette formule n'est applicable que si la vapeur n'est pas trop voisine de la saturation ; elle cesse de l'être quand H' devient égal à la tension maxima $F_{t'}$, et si le calcul donne pour H' une valeur plus grande que $F_{t'}$, on doit en conclure que la vapeur a été en partie condensée en passant du volume V au volume V'.

VII. Il n'est pas nécessaire de refroidir tout l'espace occupé par une vapeur pour la condenser partiellement : il suffit d'abaisser la température d'une portion de la paroi du vase qui la contient. Admettons, par exemple, que le baromètre à vapeur soit terminé par une sphère B plongée dans l'eau froide à t° (*fig.* 58), et que le liquide placé en A soit à une température constante T supérieure à t. La vapeur se formera avec une tension maximum f_T, se répandra jusqu'en B, s'y refroidira et s'y condensera partiellement, puisqu'elle ne peut exister à t° qu'avec une force élastique f_t moindre que f_T. Après cette condensation, la pression ayant diminué en A et étant plus petite que f_T, une nouvelle quantité de vapeur se formera, qui bientôt se liquéfiera à son tour en B. Il y aura conséquemment un équi-

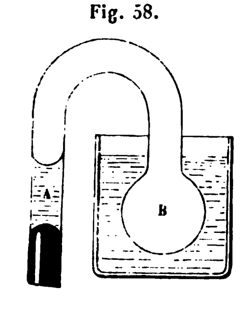


Fig. 58.

libre mobile et une distillation de A vers B, jusqu'au moment où tout le liquide en excès aura été vaporisé en A, condensé en B, et où la force élastique sera f_1 correspondant à la température des parois refroidies. Cette conséquence, dont on a fait des applications importantes, est connue sous le nom de *propriété des parois froides*.

DENSITÉ DES VAPEURS.

Après avoir mis en évidence par quelques expériences élémentaires les propriétés caractéristiques des vapeurs, il convient de faire une étude approfondie des deux cas dont nous venons de reconnaître l'existence et de déterminer avec précision : 1° entre quelles limites les vapeurs non saturées peuvent être assimilées aux gaz parfaits ; 2° comment s'effectue le passage, en apparence discontinu, de la vapeur non saturée à la vapeur saturée, du gaz parfait au liquide.

Puisque les vapeurs non saturées obéissent, au moins d'une manière approximative, aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, il doit être possible d'appliquer à l'étude de ces vapeurs les procédés mêmes qui ont servi à établir les lois des gaz : c'est-à-dire, d'une part, la méthode manométrique, si souvent employée par M. Regnault; d'autre part, la méthode des pesées, ou la détermination des densités sous diverses pressions et à diverses températures.

L'usage du manomètre n'est guère possible qu'à la température ordinaire, ou du moins tant qu'on ne s'en écarte pas beaucoup ; la mesure des densités peut au contraire être poursuivie jusqu'à des températures très-hautes, et par suite constitue la méthode propre à l'étude des vapeurs un peu éloignées de leur point de saturation. Nous allons apprendre à déterminer la densité des vapeurs.

La densité d'une vapeur est, comme la densité d'un gaz, le rapport de son poids à celui d'un égal volume d'air pris à la même température et à la même pression.

Soit π le poids de v litres de vapeur à une température t et à une pression H; le poids p du volume d'air correspondant

est connu par les expériences précédentes; il est donné par la formule

$$p = v(1^{gr},293187)\frac{H}{(1+\alpha t)760}.$$

Dès lors, la densité de la vapeur est

$$(1) \qquad \rho = \frac{\pi}{p} = \frac{\pi(1+\alpha t)760}{v(1^{gr},293187)H}.$$

Pour trouver la densité d'une vapeur, il faudra donc mesurer π, v, t et H et calculer ρ par la formule précédente. On aura ensuite à examiner si cette densité est constante ou si elle varie quand les circonstances de température et de pression changent.

Pour faire ces déterminations, deux méthodes ont été employées : l'une, qui est due à Gay-Lussac, est spécialement applicable aux corps très-volatils ; l'autre, qui a été imaginée par M. Dumas, permet d'étudier les substances moins aisément vaporisables.

PROCÉDÉ DE GAY-LUSSAC (¹). — Une marmite en fonte F, qui contient du mercure et qui peut être placée sur un fourneau (*fig.* 59), sert de réservoir et de support à l'appareil tout entier. Une large éprouvette graduée AB, remplie elle-même de mercure, repose sur le fond de la marmite, où elle est appuyée par un anneau de métal A, que porte une tige de fer CC ; elle est enveloppée par un manchon de verre qui est garni à sa base d'une virole en fer, et qui se fixe sur le fond de la marmite par un mouvement de baïonnette. Enfin une vis affleurante E sert à trouver le niveau extérieur du mercure.

Pour faire une observation, il faut préparer à l'avance une petite ampoule de verre mince, la peser vide, la remplir ensuite complétement du liquide que l'on veut vaporiser, et, après avoir fermé sa pointe à la lampe, la peser de nouveau. De cette façon, on a enfermé dans l'ampoule un poids connu de liquide;

(¹) GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. LXXX, p. 218; voir surtout BIOT, *Traité de Physique*, t. Ier.

ce sera le poids π de la vapeur que l'on va former. On introduit cette ampoule dans l'éprouvette AB, puis on fixe celle-ci; on place par-dessus le manchon, que l'on remplit d'eau, et l'on échauffe tout l'appareil sur un fourneau. Bientôt la température s'élève dans le mercure et dans l'eau, l'ampoule crève, le liquide se vaporise brusquement et le mercure baisse dans la cloche. Alors, au moyen d'un agitateur D, on mêle les couches d'eau, et à un moment donné on mesure :

Fig. 59.



1° La température t qui est celle de la vapeur;

2° Le volume apparent v_0 que cette vapeur occupe dans la cloche: $v_0(1+kt)$ est le volume v;

3° La différence h de hauteur du mercure à l'intérieur et à l'extérieur. Ramenée à zéro, cette hauteur est $\frac{h}{1+mt}$, m étant le coefficient de dilatation absolue du mercure, et la pression H de la vapeur est égale à celle de l'atmosphère H', diminuée de $\frac{h}{1+mt}$.

On a ainsi déterminé la température, le volume et la pression de la vapeur. Quant à son poids π, il est égal à celui du liquide contenu dans l'ampoule s'il a été tout entier vaporisé, et c'est ce dont il faut être assuré. Or, d'après les propriétés des vapeurs, la pression observée H serait égale au maximum de force élastique, s'il restait un excès de liquide dans l'appareil, et elle ne sera plus petite que si tout le liquide a passé à l'état de vapeur. Il suffira donc de chauffer l'appareil jusqu'à une température assez haute pour que la pression soit plus faible que la pression maximum. Quand cela aura lieu, on sera certain que le poids du liquide est aussi celui de la vapeur, et,

onnaissant tous les éléments qui entrent dans la formule (1), on calculera la valeur de ρ.

APPAREIL DE M. REGNAULT [1]. — Tout en conservant la même méthode en principe, M. Regnault a complétement changé l'appareil. Celui qu'il a employé était analogue à un instrument qui lui avait servi à la mesure des forces élastiques des vapeurs et qui est représenté dans les *fig.* 71 et 72. Il en différait toutefois par plusieurs points. Les deux tubes AB, A'B', au lieu de plonger dans une cuvette commune, étaient réunis par un conduit à robinet et formaient les deux branches d'un manomètre, l'une ouverte dans l'air, l'autre terminée par le ballon A (*fig.* 72), et l'on maintenait le niveau du mercure dans cette branche à un repère toujours le même. On avait jaugé le ballon à diverses températures, de façon que l'on connaissait son volume v_0 à zéro et $v_0(1+kt)$ à une température quelconque t, et l'on avait introduit dans son intérieur une ampoule contenant le poids π du liquide qui devait s'y vaporiser. Quand on voulait mesurer les forces élastiques, il fallait que l'espace fût toujours saturé de vapeur; mais, comme il faut, au contraire, qu'il ne le soit pas quand on mesure la densité des vapeurs, on avait, approximativement, calculé le poids π nécessaire pour que l'espace fût saturé vers 30° et qu'il cessât de l'être en chauffant au delà de cette température. Pour tout le reste, rien n'était changé à l'appareil. On faisait le vide par le tube B qu'on scellait ensuite; la cuve était échauffée par une lampe à alcool D dont on réglait la distance et la flamme, de manière à obtenir des températures plus ou moins hautes, que des thermomètres mesuraient et que des agitateurs rendaient uniformes; enfin on mesurait la pression à ces diverses températures, en observant le manomètre au cathétomètre, à travers une fenêtre en glace.

Comme il faut savoir quelle est, à une température quelconque, la pression de l'air que la machine pneumatique a laissé dans le ballon, on la calcule de la manière suivante. Soit h_0 cette pression mesurée à zéro, avant que les ampoules

---

[1] REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 141 et suivantes (*Études sur l'Hygrométrie*).

aient été crevées, et quand le volume est v_0 ; à $t°$ ce volume sera $v_0(1+kt)$, la pression sera x, et l'on aura

$$\frac{v_0(1+kt)}{(1+\alpha t)}x = v_0 h_0, \quad x = \frac{h_0(1+\alpha t)}{1+kt}.$$

Après avoir reconnu par plusieurs épreuves que cette formule donne exactement la pression de l'air à toutes les températures où l'on porte la caisse, M. Regnault fit crever les ampoules, chauffa progressivement le ballon, mesura la force élastique totale à des températures successives et croissantes, et, en retranchant de cette force élastique la pression x de l'air resté, il obtint la tension de la vapeur.

En résumé, le poids de la vapeur est celui du liquide enfermé dans l'ampoule, son volume est celui du ballon $v_0(1+kt)$, sa pression est mesurée par le manomètre et sa température est celle de la caisse ; on a donc tous les éléments nécessaires pour calculer sa densité.

PROCÉDÉ DE M. DUMAS (¹). — Les deux procédés que nous venons de décrire ne peuvent servir que pour les liquides aisément vaporisables ; mais la méthode de M. Dumas peut être appliquée à tous les corps. On prend un ballon de verre mince ayant une capacité égale à $0^{lit},5$ environ ; on y introduit 15 à 20^{gr} de la substance solide ou liquide, mais très-pure, que l'on veut étudier, et l'on effile le col à la lampe. Ensuite on fixe le ballon sur un support entre deux anneaux qui le pressent (*fig.* 60 et 61) ; on l'introduit dans une marmite en fonte au milieu d'une masse d'eau ou d'huile, ou même d'alliage fusible, suivant que le point d'ébullition de la substance est plus ou moins élevé, et l'on chauffe jusqu'à une température qui doit toujours être très-supérieure à ce point. Bientôt il se produit un jet de vapeur qui s'échappe avec bruit par l'ouverture effilée, qui chasse l'air du ballon, qui dure tant qu'il reste quelque chose à vaporiser et qui cesse brusquement si la température est très-élevée, ce qui est une condition es-

(¹) DUMAS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. XXXIII, p. 337 (*Mémoire sur quelques points de la théorie atomistique*).

sentielle. A ce moment, il ne reste dans le ballon ni air, ni aucune partie solide ou liquide de la substance ; il n'y reste que de la vapeur à une pression inférieure à son élasticité maximum. Alors on ferme le col par un trait de chalumeau. Voyons maintenant comment on obtient les données H, t, v et π qui serviront à calculer le résultat.

Fig. 60.



Fig. 61.



La pression H de la vapeur est égale à celle de l'atmosphère ; on la trouve en consultant le baromètre. La température est celle du bain; elle se mesure, au moment où l'on clôt le ballon, avec des thermomètres, soit à mercure, soit à air. Le poids π se détermine de la manière suivante.

En pesant le ballon plein d'air avant l'expérience, on a trouvé son poids apparent P.

Après l'opération, l'air a été chassé du ballon par la vapeur qui a pris sa place; conséquemment, en pesant de nouveau, on trouvera un second poids apparent P', égal au poids P, plus le poids π de la vapeur, moins le poids d'un volume d'air égal au volume intérieur, qui est $v_0(1+k\theta)$, en désignant par v_0 le volume du ballon à zéro et par θ la température de la pesée,

$$P' = P + \pi - \frac{v_0(1+k\theta)(1^{gr},293187)(H - \frac{3}{8}f)}{(1+\alpha\theta)\,760}.$$

De là on tirera π quand on connaîtra le volume v_0 du ballon.

Pour trouver ce volume, on casse la pointe sous l'eau. Comme la vapeur s'est condensée par le refroidissement, le ballon est vide et l'eau s'y précipite pour le remplir en totalité ; on le pèse une dernière fois et l'on trouve P'' : on a

$$P'' = P + v_0(1 + k\theta')\left[\frac{1}{1+\Delta} - \frac{(1^{gr},293187)(H - \frac{3}{8}f')}{(1+\alpha\theta')\,760}\right].$$

Cette équation fera connaître v_0 et permettra de calculer π.

Il ne reste plus qu'à trouver le volume v de la vapeur; mais, comme elle remplissait le ballon à la température t quand il a été fermé, on a évidemment

$$v = v_0(1 + kt).$$

On peut maintenant calculer ρ en remplaçant dans la formule (1) H, t, π et v par leurs valeurs.

Expériences de MM. H. Deville et Troost [1]. — Pour appliquer le procédé de M. Dumas à des substances qui n'entrent en ébullition qu'à des températures très-élevées, MM. Henri Sainte-Claire Deville et L. Troost l'ont modifié de la manière suivante :

Le ballon en verre est remplacé par un ballon en porcelaine B (*fig.* 62), dont l'ouverture est fermée par un bouchon conique F qui laisse échapper la vapeur ; quand elle cesse de se dégager, on fond le bouchon au chalumeau à gaz oxy-hydrogène. Les bains liquides sont remplacés par des étuves à vapeur, qui donnent des températures variables avec continuité si l'on se sert, pour les produire, d'un même liquide bouillant sous diverses pressions, ou bien une série de températures discontinues si l'on emploie des corps différents bouillant sous la pression atmosphérique. La série de températures ainsi obtenues par MM. Deville et Troost était la suivante :

Étuve à vapeurs	de mercure......	350°
»	de soufre........	440
»	de cadmium.....	860
»	de zinc..........	1040

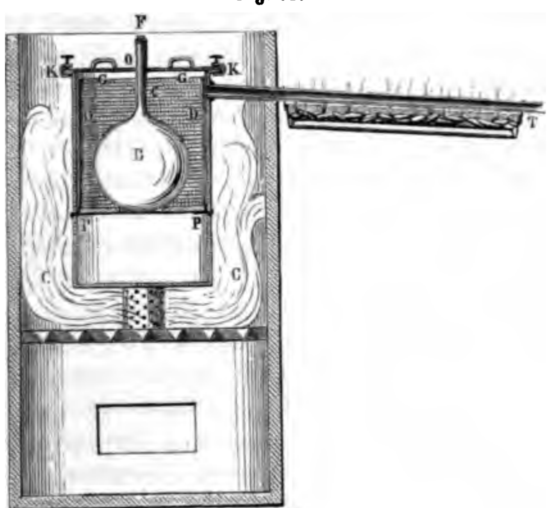
Le ballon était placé dans un cylindre en fer PP, contenant la

---

(1) Deville et Troost, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 821, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 257.

substance en ébullition et fermé par un couvercle en tôle KK que traversait en O le col du ballon. Un diaphragme en tôle DD le préservait du rayonnement des parois intérieures. Les vapeurs de l'étuve se condensaient dans un tube latéral T qui les amenait au dehors.

Fig. 62.



La température étant constante pour chaque série d'expériences, on n'avait pas besoin de la mesurer avec une grande précision pour connaître la densité des vapeurs contenues dans le ballon. Au lieu de l'air, on employait, comme terme de comparaison, la vapeur d'iode, dont la densité 8,716 est beaucoup plus considérable.

Voici quelques-uns des résultats obtenus :

Densités de quelques vapeurs.

Température de l'étuve.	Iode.	Soufre.	Sélénium.	Chlorure d'aluminium.	Bromure d'aluminium.	Chlorure de zirconium.	Sesquichlorure de fer.	Phosphore.	Cadmium.
440	8,70	»	»	9,347	18,62	8,1	11,39	»	»
860	8,70	2,23	7,67	»	»	»	»	»	»
1040	8,71	2,23	6,37	»	»	»	»	4,5	3,94

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES VAPEURS D'APRÈS LEUR DENSITÉ. — EXPÉRIENCES DE M. BINEAU, DE M. CAHOURS ET DE M. REGNAULT. — On ne saurait étudier avec trop de soin les propriétés des vapeurs au moment où elles s'approchent de leur tension maximum; c'est la seule voie qui nous permette de suivre, dans sa continuité, le phénomène de la conversion des vapeurs en liquides, phénomène brusque, mais précédé de modifications dans l'état gazeux, qui annoncent et préparent l'état liquide. Nous avons reconnu précédemment que les gaz permanents suivent la loi de Mariotte et possèdent un coefficient de dilatation commun et égal à 0,00366; mais nous avons vu aussi les gaz liquéfiables s'écarter de cette loi et prendre un coefficient croissant en se rapprochant du point où ils changent d'état. Or, si l'analogie déjà constatée entre les gaz et les vapeurs est fondée, si celles-ci sont des gaz très-rapprochés de leur terme de liquéfaction et ceux-là des vapeurs très-éloignées de leur tension maxima, nous devrons retrouver dans les vapeurs les propriétés des gaz permanents quand elles seront loin de leur condensation, et les anomalies qui caractérisent les gaz liquéfiables quand elles s'approcheront du point de saturation; et, en suivant ces anomalies jusqu'à la limite, elles devront s'exagérer progressivement jusqu'à ce que la vapeur de plus en plus condensée se transformera. L'étude des densités nous permet de confirmer ces prévisions.

La formule par laquelle on calcule la densité des vapeurs est la suivante :

$$(1) \qquad \rho = \frac{\pi(1+\alpha t)\,760}{v(1^{gr},293187)\,H},$$

dans laquelle π, v, t, H sont le poids, le volume, la température et la pression de la vapeur, α étant le coefficient de dilatation de l'air.

Supposons qu'on cherche la densité d'une vapeur par la méthode de Gay-Lussac, que le poids π demeure constant et qu'après une première observation à la température de $t°$ on en fasse une seconde à $t'°$, v se changera en v', H en H', et l'on aura

$$(2) \qquad \rho' = \frac{\pi(1+\alpha t')\,760}{v'(1^{gr},293187)\,H'}.$$

Pour que les deux valeurs trouvées ρ et ρ' soient égales, il faut et il suffit que l'on ait

$$\frac{1+\alpha t}{v\mathrm{H}} = \frac{1+\alpha t'}{v'\mathrm{H}'}.$$

Soit d'abord $t = t'$; il faudra que $v\mathrm{H} = v'\mathrm{H}'$; on en conclut que : 1° la densité d'une vapeur ne peut être constante à la même température et sous diverses pressions que si la loi de Mariotte s'y applique.

Soit en second lieu $\mathrm{H} = \mathrm{H}'$; l'équation de condition devient

$$\frac{v}{1+\alpha t} = \frac{v'}{1+\alpha t'},$$

d'où : 2° la densité d'une vapeur ne sera constante sous une même pression et à diverses températures que si le coefficient de sa dilatation est le même que celui de l'air.

Nous sommes par là naturellement conduits à mesurer la densité des vapeurs sous diverses pressions et à diverses températures. Si l'expérience prouve qu'elle ne varie pas, nous en conclurons que les vapeurs suivent la même loi de dilatation et de compressibilité que l'air ; si, au contraire, nous trouvons qu'elle change, nous nous servirons de ses variations mesurées pour calculer la compressibilité et la dilatation de ces mêmes vapeurs.

On doit à M. Bineau [1] des expériences sur les acides formique et acétique. Les densités de la vapeur ont été mesurées à la même température sous des pressions différentes. Voici les résultats obtenus avec l'acide formique :

---

[1] Bineau, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVIII, p. 226 (*Recherches sur les relations des densités de vapeur avec les équivalents chimiques*).

ACIDE FORMIQUE.

15°.		20°.		30°.	
Tensions.	Densités de la vapeur.	Tensions.	Densités de la vapeur.	Tensions.	
mm 2,60	2,87	mm 2,70	2,80	mm 3,10	
7,60	2,93	8,00	2,85	8,80	
15,80	3,06	16,70	2,94	18,30	
20,50 (max.)	//	24,20	3,15	27,80	
//	//	30,00 (max.)	//	50,00 (max.)	

Ces nombres montrent que, la pression croissant pe
jusqu'à atteindre la tension maximum, la densité au
très-rapidement ; et comme, d'après la formule (1), elle
portionnelle à $\frac{1}{v\text{H}}$, il s'ensuit que vH diminue quand l
sion s'élève, et que la vapeur de l'acide formique suit
de compressibilité plus rapide que la loi de Mariotte. (
calculer, d'après les expériences précédentes, le rappo
qui est égal à $\frac{\rho}{\rho'}$. Cela donne :

15°.		20°.		30°.	
Tensions.	$\frac{v\text{H}}{v'\text{H}'}$.	Tensions.	$\frac{v\text{H}}{v'\text{H}'}$.	Tensions.	
mm 2,50	//	mm 2,70	//	mm 3,80	
7,60	1,023	8,00	1,017	8,80	1
15,80	1,076	16,70	1,050	18,30	1
//	//	24,20	1,125	27,80	1

Si l'on se reporte maintenant aux expériences de M. R

de Mariotte et que l'on compare les résultats précé- :c ceux qu'offrait l'acide carbonique, on voit que des ents de tension, qui s'élèvent à peine à quelques milli- léterminent ici des écarts égaux à ceux que produi- écédemment des variations considérables dans la pres- s, si la compressibilité s'exagère beaucoup quand on ie très-près du point de liquéfaction, inversement elle quand on s'en éloigne de plus en plus, et la loi de représente cette compressibilité avec une approxima- lus en plus satisfaisante. Les vapeurs se conduisent olument comme les gaz liquéfiables quand elles sont eur point de saturation, et comme les gaz permanents les en sont éloignées.

illons maintenant, par une discussion toute semblable, qu'en approchant de la tension maximum la dilata- vapeurs s'accroît comme leur compressibilité. Les ces qui le prouvent sont dues à M. Cahours ([1]). Il iar la méthode de M. Dumas, c'est-à-dire sous une qui, étant toujours celle de l'atmosphère, reste sensi- constante, et il déterminait la densité de la vapeur à ératures de moins en moins élevées et s'approchant :n plus de celle de l'ébullition. Voici quelques-uns des de M. Cahours, dans lesquels la densité augmente ient quand la température diminue.

RE DE PHOSPHORE.		ACIDE ACÉTIQUE.		EAU.	
ire.	Densité.	Température.	Densité.	Température.	Densité.
	5,078	124°	3,194	107°	0,645
	4,987	130	3,105	110	0,640
	4,851	160	2,604	120	0,625
	3,991	180	2,480	130	0,621
	3,670	200	2,348	150	0,6198
	3,654	240	2,090	200	0,6192
	3,656	336	2,082	250	0,6182

ORS, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 51; 625.

Désignons par H la pression commune sous laquelle deux expériences ont été faites, par v et v' les volumes à t° et à t'° d'un même poids π de vapeur. Nous pouvons écrire

$$\rho = \frac{1+\alpha t}{v}\,\frac{\pi.760}{(1^{gr},293)\,\mathrm{H}},\quad \rho' = \frac{1+\alpha t'}{v'}\,\frac{\pi.760}{(1^{gr},293)\,\mathrm{H}};$$

d'où nous tirons

$$\frac{\rho}{\rho'} = \frac{1+\alpha t}{1+\alpha t'}\,\frac{v'}{v}.$$

Représentons par x le coefficient moyen de dilatation de la vapeur entre t' et t, nous aurons

$$\frac{\rho}{\rho'}\,\frac{1+\alpha t'}{1+\alpha t} = 1 + x(t'-t),$$

$$x = \frac{1}{t'-t}\left(\frac{\rho}{\rho'}\,\frac{1+\alpha t'}{1+\alpha t} - 1\right).$$

On peut donc calculer le coefficient moyen de dilatation des vapeurs précédentes en combinant toutes les observations avec la première. Voici le résultat du calcul :

PERCHLORURE DE PHOSPHORE.		ACIDE ACÉTIQUE.		EAU.	
t	x	t	x	t	x
182°	"	124°	"	107°	"
190	0,00501	130	0,00854	110	0,00509
200	0,00658	160	0,01078	120	0,00615
250	0,00874	"	"	130	0,00433
288	0,00623	200	0,00762	150	0,00448
300	0,00403	240	0,00583	200	0,00368
336	0,00365	336	0,00369	250	0,00369

Ce qui frappe tout d'abord dans ce dernier tableau et ce que nous avions l'intention de démontrer, c'est que le coefficient moyen est très-sensiblement égal à celui des gaz permanents quand la vapeur est loin du terme de la saturation; mais il aug-

iente aussitôt qu'on s'en rapproche, et il peut prendre des aleurs très-considérables. D'un autre côté, on remarquera u'après avoir augmenté, ce coefficient diminue, et l'on ne eut guère expliquer ce résultat qu'en admettant qu'il reste, au ontact des parois du vase où l'expérience se fait, une couche de quide qui ne s'évapore en totalité qu'à une température très-upérieure à celle de l'ébullition.

Après avoir étudié les variations de densité amenées séparé-nent par des changements de pression ou de température, il l'est pas difficile de prévoir ce qui arrivera quand ces deux léments changeront à la fois ; car, puisque la densité aug-nente quand on s'approche de la force élastique maximum, soit en augmentant la pression, soit en diminuant la tempéra-ure, ces deux causes réunies devront encore produire le même effet, et la densité devra croître de plus en plus à mesure qu'on rendra la vapeur plus près du terme de sa liquéfaction. Les nombres suivants, que l'on doit à M. Regnault ([1]), confirment cette prévision. Ces expériences étaient faites sur l'eau par le procédé que nous avons décrit (p. 179). On a désigné par f la pression observée, et par $F_{(T)}$ la pression maximum de la va-peur à la température T.

Densité de la vapeur d'eau.

T	f	$F_{(T)}$	ρ
°	mm	mm	
30,82	32,14	32,14	0,64693
31,23	32,66	33,86	0,63849
31,54	33,24	34,46	0,62786
37,05	34,19	46,82	0,62140
41,51	34,65	59,51	0,62195
41,88	34,61	60,68	0,62333
45,78	35,22	74,33	0,62003
48,38	35,48	84,84	0,62046
55,41	36,23	119,84	0,62078

([1]) REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XV (*Études sur l'Hygrométrie*), p. 141 et suiv.

DENSITÉS DES VAPEURS SATURÉES. — EXPÉRIENCES DE MM. FAIRBAIRN ET TATE [1]. — Le problème de la détermination de la densité des vapeurs saturées est d'une haute importance, tant au point de vue de la théorie de la chaleur qu'à celui de l'étude des machines. Pour mesurer les densités de la vapeur d'eau saturée, MM. Fairbairn et Tate ont employé la disposition suivante, dont nous nous bornerons à indiquer le principe.

Un récipient A (*fig.* 63) reçoit un poids P connu d'eau. Il est en communication avec un réservoir B qui contient aussi de l'eau, mais en quantité suffisante pour qu'elle ne se vaporise pas complétement aux plus hautes températures où l'on porte l'appareil. La moindre différence de pression entre la vapeur qui remplit les récipients A et B est accusée par le déplacement d'une colonne de mercure qui occupe la partie inférieure des tubes *cd* et *ef* par lesquels s'effectue la communication.

Fig. 63.

Figure théorique.

Le vase A étant logé dans le réservoir B, les deux récipients sont à la même température, et le mercure demeure de niveau dans les tubes tant qu'il reste de l'eau dans A, c'est-à-dire tant que la vapeur y est saturée. Mais, quand ce terme est atteint, si l'on élève encore la température, la pression de la vapeur saturée de B l'emporte sur la pression de la vapeur sèche de A, et l'on mesure au cathétomètre, à travers une glace, la différence de niveau qui s'établit. A cet instant des thermomètres donnent la température, et le poids P d'eau remplit complétement le ballon à l'état de vapeur saturée. On connaît par le manomètre M la force élastique maximum de la vapeur d'eau à la température t, laquelle est d'ailleurs connue par les Tables (*voir* Chap. IX); on a déterminé par un jaugeage le volume V du ballon; on aurait

[1] FAIRBAIRN et TATE, *Philosophical Transactions*, p. 188 (1860); *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XXI, p. 230, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII, p. 249.

sité x par la relation (1)

$$x = \frac{P}{V} \frac{760}{F} (1 + \alpha t) \frac{1}{1^{gr},293}.$$

auteurs ont préféré donner un résultat plus direct de vation, dont le calcul n'exige pas la connaissance exacte orce élastique F et qui est inscrit dans la deuxième co- du tableau ci-joint : c'est le volume occupé par l'unité de d'eau, à l'état de vapeur saturée, aux diverses tempéra- Les nombres de la troisième colonne du tableau ont été és à l'aide de la formule empirique

$$V = a + \frac{b}{F + c},$$

b et c sont des constantes ; ceux de la quatrième colonne alculés dans l'hypothèse où la loi de Mariotte et la loi de ussac seraient exactes.

. Zeuner donne (*Théorie mécanique de la chaleur*, traduction fran- 28) le tableau suivant des densités x de la vapeur d'eau saturée :

Pression en atmosphères.	Température.	Densité.
0,1	46°,21	0,621
0,5	81,71	0,633
1	100,00	0,640
2	120,60	0,648
5	152,22	0,662
10	180,31	0,676

otient des valeurs croissantes de la densité. Ce résultat n'est nullement radiction avec celui que M. Regnault a obtenu en échauffant à des tem- s de plus en plus élevées (p. 189) de la vapeur primitivement saturée. ériences de M. Regnault se rapportent à une vapeur d'autant plus éloignée point de saturation que sa température est plus haute ; il s'agit ici d'une toujours saturée.

TEMPÉRATURE de la vapeur saturée en degrés C.	VOLUME EN LITRES DU KILOGRAMME DE VAPEUR D'EAU.		
	observé.	calculé.	d'après la loi de Mari
58°,20	8266	8183	8380
68,50	5326	5326	"
70,75	4914	4900	"
77,20	3717	3766	"
77,50	3710	3740	"
79,40	3433	3478	"
83,50	3046	2985	"
86,85	2620	2620	"
92,65	2146	2124	2180
117,17	941	937	991
118,23	906	906	"
118,46	891	900	"
124,17	758	758	"
128,41	648	669	"
130,67	634	628	"
131,78	604	608	"
134,87	583	562	"
137,46	514	519	"
139,21	496	496	"
141,81	457	461	"
142,36	448	456	"
144,74	432	428	466

Les expériences de MM. Fairbairn et Tate ont aussi port
la dilatation de la vapeur d'eau surchauffée. Si l'on conser
disposition de la *fig.* 63 et qu'on laisse une différence de ni
déterminée s'établir entre les deux branches *cd* et *ef*, la va
de A, saturée à t°, se trouve portée à une température s
rieure T. Elle occupe toujours un volume connu, et sa pres
est égale à celle de la vapeur saturée de B, diminuée de la
férence de niveau observée dans les tubes. On pourra, à l
de deux observations faites à t° et à T°, calculer le coeffi
moyen de dilatation de la vapeur entre ces température
sous un volume qui demeure sensiblement constant.

Pour des températures t et T très-voisines, c'est-à-dire q
la vapeur est très-rapprochée de son point de satura

MM. Fairbairn et Tate ont trouvé un coefficient de dilatation énorme, mais qui s'approche de plus en plus de celui de l'air, à mesure que la température T est plus éloignée de t.

ÉTUDE DIRECTE DE LA DILATATION ET DE LA COMPRESSIBILITÉ DES VAPEURS. — EXPÉRIENCES DE M. H. HERWIG (¹). — Jusqu'ici nous avons employé la mesure des densités pour étudier les propriétés des vapeurs. Quand on veut opérer dans le voisinage du point de saturation, on peut aussi, comme l'a fait M. Herwig, se servir d'appareils analogues à ceux que M. Regnault a construits pour l'étude de la dilatation des gaz.

Voici, d'après M. Wüllner, la méthode employée par M. Herwig. L'éprouvette calibrée *ab* (*fig.* 64) est le réservoir à vapeur. Elle communique par le bas avec un tube *cd* plus large, et celui-ci se relie par le haut à un tube en T, par lequel l'intérieur de l'appareil *abcd* se trouve en relation : 1° avec un manomètre *ef*; 2° par le tube *on*, avec une pompe destinée à raréfier ou à comprimer l'air.

Les tubes *ab* et *cd*, solidement établis sur un cadre métallique *rs*, sont plongés dans un grand réservoir à eau, que l'on échauffe latéralement par des becs de gaz, et où l'on maintient la température invariable en réglant convenablement la flamme et en mélangeant les couches d'eau à l'aide d'agitateurs. Des glaces planes ferment en avant et en arrière le réservoir à eau, de façon qu'on puisse lire le volume occupé par la vapeur dans *ab*.

1° Veut-on étudier la compressibilité de la vapeur à température constante, il suffira de faire varier la pression de l'air à l'aide de la pompe et d'observer, avec l'indication p du manomètre, le volume v occupé par la vapeur. Le produit pv serait constant si le gaz obéissait à la loi de Mariotte. Herwig a trouvé ce produit variable et d'autant plus petit qu'on s'approche davantage de la saturation. On reconnaît que la vapeur est saturée à ce qu'une petite diminution du volume n'est plus accompagnée d'aucune variation appréciable de la pression.

(¹) H. Herwig, *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVII; *voir* aussi *Traité de Physique* de Wüllner, 3ᵉ édit., t. III, p. 165.

2° Pour étudier la dilatation de la vapeur sous volume co[…]
stant (¹), il suffit d'échauffer graduellement le bain d'eau et […]

Fig. 64.



ramener le volume de la vapeur à un repère fixe par l'accrois[…]

(¹) On pourrait tout aussi bien étudier la dilatation de la vapeur sous pre[…]sion constante, en ramenant, par un jeu ménagé de la pompe, le niveau d[…] mercure dans le manomètre en regard d'un repère fixe.

sement de la pression. On trouve que la loi de Gay-Lussac ne représente pas la dilatation observée. En désignant par v_1 le volume occupé à t° par la vapeur saturée, par p_1 la pression correspondante, par p et v les valeurs de la pression et du volume, on aurait, d'après Herwig, au voisinage de la saturation,

$$\frac{pv}{p_1 v_1} = 0{,}0595 \sqrt{273 + t},$$

et toutes les vapeurs s'écarteraient également de la loi de Mariotte à une même température. Une relation de ce genre ne peut évidemment avoir aucune valeur théorique; elle ne sert qu'à représenter d'une façon assez exacte les résultats des expériences de l'auteur.

3° Si l'on introduit dans le tube *ab* une quantité d'eau pesée d'avance, de l'observation du volume de la vapeur et de la pression correspondante on déduira la densité.

Les expériences de M. Herwig ont établi, et ce résultat est d'une haute importance pratique, que l'on obtient pour une vapeur déterminée une densité constante, indépendamment de la température à laquelle on l'observe, pourvu que cette vapeur soit assez raréfiée pour obéir exactement à la loi de Mariotte. Ainsi, quand cette loi est applicable, la loi de Gay-Lussac l'est aussi.

Pour l'alcool, M. Herwig a trouvé de cette manière les nombres suivants :

Température.	Densité de vapeur.
23°,0	1,550
30,5	1,555
36,4	1,555
41,9	1,550
47,8	1,552
57,8	1,551
62,9	1,552
96,9	1,548

IDENTITÉ DES GAZ ET DES VAPEURS. — Nous venons de reconnaître que les vapeurs très-éloignées de leur point de saturation obéissent aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, mais qu'elles s'en écartent de plus en plus à mesure qu'elles sont plus

voisines de leur point de liquéfaction. Nous avons déjà constaté les mêmes irrégularités dans la loi de compressibilité des gaz aisément liquéfiables (t. I), et nous avons aussi reconnu que leur coefficient de dilatation est d'autant plus grand qu'on l'observe à température plus basse.

Des expériences récentes de M. Andrews (1) nous enseignent que l'acide carbonique, lequel obéit parfaitement à la loi de Mariotte à la température de 100° (p. 164), s'écarte beaucoup des lois caractéristiques des gaz parfaits, dès qu'on emploie une pression suffisamment considérable; voici, d'après cet auteur, les valeurs approximatives (2) du coefficient de dilatation de l'acide carbonique sous pression constante

PRESSIONS en atmosphères.	COEFFICIENT DE DILATATION MOYEN		
	de zéro à 7°,5.	de zéro à 64°.	de 64 à 100°.
atm 17,09	"	0,005136	0,004747
20,10	0,00607	0,005533	0,004958
34,49	0,01097	0,008450	0,006574

Ces coefficients diffèrent autant du coefficient normal 0,00367 que ceux que MM. Fairbairn et Tate ont obtenus pour les vapeurs, notamment pour la vapeur d'eau, sous des pressions voisines de la pression atmosphérique.

Le coefficient de dilatation de l'acide carbonique sous volume constant offre les mêmes irrégularités.

Il est donc impossible d'établir d'autre distinction entre les gaz et les vapeurs que celle qui résulte de la facile liquéfaction de ces dernières. Encore cette distinction est-elle dénuée de toute valeur scientifique, puisqu'on sait aujourd'hui liquéfier la plupart des gaz, et que les gaz permanents eux-mêmes ne sont

(1) ANDREWS, *Philosophical Magazine*, janvier 1877.

(2) Les pressions sont données par un manomètre à air comprimé, en supposant la loi de Mariotte exacte pour l'air.

ıs exempts des irrégularités que nous constatons à un degré élevé sur les gaz aisément liquéfiables.

PROCÉDÉS EMPLOYÉS POUR LIQUÉFIER LES GAZ. — Une vapeur approche de la saturation et tend à se liquéfier, soit quand on ı refroidit sous pression constante, soit quand on la comprime température constante, soit enfin quand on augmente la ›ression en même temps qu'on abaisse la température. Ce sont ıussi justement les procédés employés pour liquéfier les gaz.

1° *Refroidissement.* — Le refroidissement seul suffit à produire la liquéfaction de gaz tels que l'acide sulfureux, le cyanogène et même l'ammoniaque.



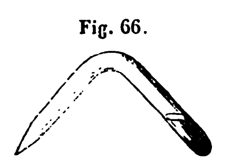
Fig. 65.

On fait l'expérience en dirigeant le gaz à travers un tube en U (*fig.* 65) ›rolongé inférieurement par un ballon, et en entourant l'appareil d'un mélange réfrigérant. Au bout d'un temps suffisant, on sépare le ballon pour fermer son extrémité à la lampe, et le liquide qui s'est formé pendant le refroidissement peut se conserver ensuite à la température ordinaire, si le verre où il est enfermé est assez épais pour résister à la pression du gaz qui tend à se reproduire.

2° *Pression.* — Le plus souvent, c'est en augmentant la pression que l'on produit la liquéfaction des gaz, et il y a un moyen général de le faire sans recourir à l'emploi de procédés mécaniques. Ce moyen consiste à enfermer, dans des vases très-résistants, les produits chimiques qui dégagent par leur réaction e gaz que l'on doit étudier. Forcé de s'accumuler dans un espace restreint, ce gaz y acquiert une énorme tension, et il doit rriver nécessairement : ou que le vase éclate, c'est un danger uquel on n'a pas toujours pu se soustraire; ou que l'action himique s'arrête, ce qui se voit quelquefois ; ou enfin que la juéfaction ait lieu, ce qui est le cas le plus ordinaire. Nous ci-

terons comme exemple de ce procédé la liquéfaction de l'ammoniaque, que Faraday (¹) obtint de la manière suivante. Après avoir remarqué que le chlorure d'argent possède la propriété d'absorber une quantité considérable d'ammoniaque à la température ordinaire et de la dégager quand il est chauffé, Faraday prit un siphon de verre épais (*fig.* 66), fermé à un bout, ouvert et effilé à l'autre, et dont la branche fermée était remplie de ce chlorure. Il y fit arriver de l'ammoniaque qui s'y condensa, puis il scella à la lampe l'extrémité restée ouverte, et il la plongea dans un mélange réfrigérant, en même temps qu'il échauffait le chlorure. L'ammoniaque se dégagea et vint s'accumuler dans la partie refroidie, sous la forme d'un liquide transparent. En revenant ensuite à la température ordinaire, le chlorure absorbe le gaz de nouveau, et l'appareil, préparé une fois pour toutes, sert à reproduire la même expérience toutes les fois qu'on veut la recommencer.

Fig. 66.



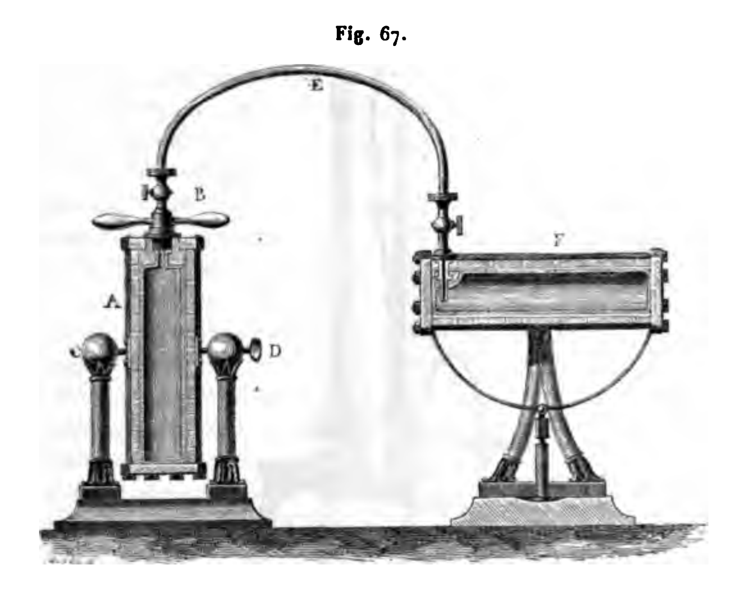
C'est le même procédé qui a été mis en usage par Thilorier (²) pour liquéfier l'acide carbonique. L'appareil qu'il inventa se compose d'un cylindre à parois très-épaisses A (*fig.* 67). A l'origine on le faisait en fonte de fer ; mais, comme on ne pouvait répondre de sa solidité, on le fabrique aujourd'hui en cuivre et on le relie extérieurement avec des barres et des anneaux de fer forgé. Les bases étant doublées de la même manière, on comprend que, si l'enveloppe intérieure de cuivre venait à se crever, il ne s'y ferait qu'une fissure suffisante pour laisser échapper le gaz, qui sortirait sans explosion par les intervalles des barreaux de fer qui entourent l'appareil. Le couvercle supérieur est percé d'une ouverture qui se ferme par un bouchon à vis B et qui sert à introduire dans l'intérieur les substances destinées à produire le gaz ; c'est d'abord du bicarbonate de soude que l'on entasse dans le fond ; ensuite la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour le décomposer,

(¹) Faraday, *Philosophical Transactions*, 1823, et *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. XXII, p. 323 ; t. XXIV, p. 396 et 403.

(²) Thilorier, *l'Institut*, t. II, 1834, p. 197 et 198.

que l'on place dans un seau en laiton. Cela fait, on ferme le cylindre et, pour mêler l'acide au carbonate, on fait tourner plusieurs fois l'appareil autour d'un axe horizontal CD qui le supporte par le milieu. La réaction s'opère, et, comme elle élève la température, on estime que l'acide carbonique atteint environ 80^{atm} de pression dans l'enceinte où il se dégage; alors il se liquéfie, se mêle aux matières qui lui ont donné naissance, et, si on veut l'avoir pur, il faut le distiller. Cette

Fig. 67.

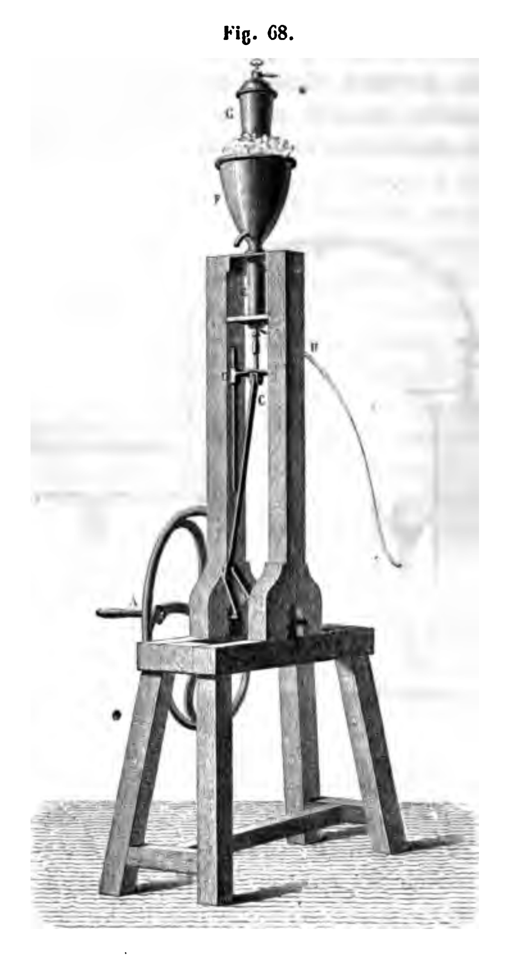


opération n'est pas aussi difficile qu'elle le paraît, car elle se fait d'elle-même : il suffit de réunir par un conduit de cuivre épais E le cylindre où s'est produit le gaz à un second vase F entièrement semblable, mais plein d'air et un peu refroidi ; et, comme l'action chimique a échauffé le générateur, la différence de température suffit pour faire distiller dans le condenseur la presque totalité de l'acide carbonique liquide : nous verrons bientôt comment on l'en extrait.

Enfin il est toujours possible de recourir à des pompes foulantes toutes les fois que l'on veut liquéfier un gaz. L'appareil de Pouillet (*voir* t. I, loi de Mariotte) est celui qui paraît devoir

être le plus convenable, car il permet, d'une part, d'atteindre 100^{atm}, et il est difficile d'aller plus loin, et de l'autre, de mesurer la pression, puisqu'il porte deux tubes, dont l'un

Fig. 68.



peut être rempli d'air et servir de manomètre ; mais, comme il ne peut donner que des quantités fort petites de liquide, il faut, quand on veut en étudier les propriétés, employer l'appareil qui a été construit par M. Bianchi (*fig.* 68) pour liquéfier le protoxyde d'azote, et qui peut servir à tous les gaz. Il a pour organe es-

sentiel une pompe foulante verticale E dont le piston, qui est fort petit, se meut par l'intermédiaire d'une bielle C, dirigée par les glissières verticales D et recevant le mouvement d'une manivelle à volant A. Cette pompe puise le gaz bien desséché et bien pur dans des cloches où il est emmagasiné et le chasse dans le réservoir G. Celui-ci est formé d'une première enveloppe de cuivre mince, entourée d'une chemise en fer forgé et foré, capable de résister à toutes les pressions que l'on peut mécaniquement produire avec la pompe. Une soupape permet au gaz de s'y introduire et empêche le liquide de sortir ; enfin une ouverture étroite, qui se ferme par la pression d'un bouchon à vis que l'on voit au sommet, laisse échapper le liquide quand le réservoir est dévissé, retourné, et que l'on desserre la vis. Pour empêcher les réchauffements, on entoure la pompe d'un manchon où coule un filet d'eau et le réservoir d'un seau F qui contient de la glace. On arrive aisément à remplir le réservoir du liquide provenant de la condensation du gaz.

Nous verrons bientôt comment on a pu augmenter encore l'énergie de ces moyens ; mais les procédés que nous venons d'exposer suffisent déjà pour la plupart des gaz.

Les liquides que l'on obtient ainsi possèdent des propriétés fort curieuses ; ils sont en général incolores et très-fluides ; ils attaquent les mastics qui ferment les appareils, ne se mêlent pas à l'eau, mais se dissolvent très-bien dans l'alcool et l'éther.

Le protoxyde d'azote garde la faculté qu'il possédait à l'état de gaz d'entretenir la combustion, et un morceau de charbon rouge que l'on projette à sa surface continue d'y brûler très-énergiquement en le décomposant.

Quand on enferme de tels liquides dans des vases, ils ne s'y conservent qu'à la faveur d'une pression énergique, et c'est une portion de leur masse redevenue gazeuse qui comprime la partie restée liquide et qui la maintient à cet état. Aussitôt que l'on ouvre les vases, le gaz s'échappe très-bruyamment, et le liquide, ramené tout à coup à la pression atmosphérique, commence et continue à bouillir activement.

3° *Refroidissement et pression.* — On produit un refroidissement très-intense à l'aide d'un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, dont on peut encore activer l'évaporation en

le plaçant dans le vide de la machine pneumatique. Faraday a soumis un grand nombre de gaz à ce refroidissement intense, en les comprimant en même temps à l'aide de pompes foulantes ; la première puisait le gaz dans un récipient à la pression ordinaire, et le condensait jusqu'à 10^{atm} environ; la deuxième, qui était plus petite, recevait le gaz de la première, l'amenait à 50^{atm} et le faisait pénétrer par le tube ABC (*fig.* 69) dans un réservoir en verre CD, où la liquéfaction devait se produire. Le tube abducteur ABC pénétrait par une boîte à étoupe B dans la cloche de la machine pneumatique, où l'on pouvait l'élever ou l'abaisser. On mesurait la pression par un manomètre divisé D, composé d'un simple tube de verre capillaire rempli d'air, fermé par un bout et bouché à l'autre par un index de mercure. Le mélange réfrigérant était contenu dans un vase sous la cloche; on y plongeait le réservoir pour le refroidir; on le soulevait doucement pour observer, et l'on mesurait la température par un thermomètre à alcool.

Fig. 69.



Faraday put ainsi liquéfier tous les gaz connus, excepté l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le bioxyde d'azote et l'hydrogène protocarboné ou gaz des marais, et par suite le gaz d'éclairage.

Le tableau suivant indique les densités d'un certain nombre de gaz ou de vapeurs; pour les corps dont la densité ne devient constante qu'à une température assez éloignée de leur point d'ébullition, on a indiqué la température à laquelle la détermination a été faite.

Densités des gaz ou des vapeurs.

DES SUBSTANCES.	FORMULES chimiques.	VOLUMES représentés par la formule.	ÉQUIVALENTS.	DENSITÉS par rapport à l'air. (Air = 1)	DENSITÉS par rapport à l'hydrogène. (Hydrog. = 1.)
. ...	″	″	″	1,000	14,438
e............. ..	H	1	1	0,06926	1,0
....	Cl	1	35,5	2,422	34,9
....	Br	1	80	5,54	79,9
. ...	I	1	127	8,716	125,8
calculé)..........	C	$\frac{1}{2}$	6	0,832	12,0
e................	$Cy = C^2Az$	1	26	1,8064	26,1
....	$Me = C^2H^3$	1	15	1,0365	15,0
....	$Éth = C^4H^5$	1	29	2,0462	29,5
orhydrique..... .	HCl	2	36,5	1,2474	18,0
hydrique..	HI	2	128	4,428	63,9
ahydrique........	HCy	2	27	0,9476	13,7
....	O	$\frac{1}{2}$	8	1,1056	15,96
500°..	S	″	″	6,62	95,5
000°..	S	$\frac{1}{2}$	16	2,22	32,0
....	HO	1	9	0,623	9,0
e sulfuré...	HS	1	17	1,1912	17,2
'ureux..........	SO^2	1	32	2,234	32,2
'urique anhydre...	SO^3	1	40	· 2,763	39,9
....	Az	1	14	0,9714	14,0
d'azote........ .	AzO	1	22	1,527	22,0
l'azote..........	AzO^2	2	30	1,039	15,0
oazotique (à 183°).	AzO^4	2	46	1,57	22,7
que..............	AzH^3	2	17	0,591	8,5
....	Ph	$\frac{1}{2}$	31	4,42	63,8
e phosphoré......	PhH^3	2	34	1,184	17,1
rure de phosphore.	$PhCl^3$	2	137,5	4,742	68,4
re de phosphore..	PhO^2Cl^3	2	153,5	5,3	76,5
....	As	$\frac{1}{2}$	75	10,6	152,8
e arsénié.........	AsH^3	2	78	2,695	38,9
l'arsenic.........	$AsCl^3$	2	181,5	6,300	90,9
arsenic...........	AsI^3	2	456	16,1	232,4

Densités des gaz ou des vapeurs (suite).

NOMS DES SUBSTANCES.	FORMULES chimiques.	VOLUMES représentés par la formule.	ÉQUIVALENTS.	DENSITÉ par rapport à l'air. (Air = 1.)
Oxyde de carbone.......	CO	1	14	0,967
Acide carbonique.......	CO^2	1	22	1,5290
Gaz des marais	CH^2	1	8	0,559
Chlorure de carbone......	CCl^2	1	77	5,415
Sulfure de carbone.......	CS^2	1	38	2,645
Chlorure de silicium......	$SiCl^4$	2	170	5,939
Fluorure de silicium....	$SiFl^4$	2	104	3,600
Perchlorure d'étain........	$SnCl^4$	2	260	9,199
Chlorure de zirconium....	$ZrCl^4$	2	232	8,15
Chlorure de titane.......	$TiCl^4$	2	192	6,836
Chlorure de bore.......	$BoCl^3$	2	117,5	3,942
Bromure de bore.......	$BoBr^3$	2	251	8,78
Fluorure de bore.	$BoFl^3$	2	68	2,369
Chlorure d'antimoine......	$SbCl^3$	2	228,5	7,8
Chlorure de bismuth......	$BiCl^3$	2	316,5	11,35
Chlorure d'aluminium....	Al^2Cl^3	1	134	9,34
Bromure d'aluminium....	Al^2Br^3	1	267,5	18,62
Iodure d'aluminium.......	Al^2I^3	1	408,5	27,0
Perchlorure de fer.......	Fe^2Cl^3	1	162,5	11,39
Acide osmique...........	OsO^4	1	131,5	8,89
Zinc-éthyle.........	ZnÉth	1	61,5	4,259
Cadmium..............	Cd	1	56	3,94
Mercure...............	Hg	1	100	6,976
Chlorure mercurique....	$HgCl$	1	135,5	9,8
Bromure mercurique...	$HgBr$	1	180	12,16
Iodure mercurique......	HgI	1	227	15,9
Chlorure mercureux....	Hg^2Cl	2	235,5	8,21
Bromure mercureux....	Hg^2Br	2	280	10,14
Éthylène................	C^2H^2	1	14	0,9784
Alcool absolu..........	C^2H^3O	1	23	1,6133
Éther sulfurique........	C^4H^5O	1	37	2,5860
Essence de térébenthine (térébenthène)............	$C^{10}H^8$	1	68	4,764

CHAPITRE IX.

ÉTUDE DES VAPEURS SATURÉES.

Mesure des forces élastiques maximum de la vapeur d'eau : 1° entre 0 et 100 degrés; 2° au-dessous de zéro; 3° au-dessus de 100 degrés. — Travail de Dulong et Arago. — Expériences de M. Regnault. — Construction graphique. — Formules empiriques. — Détermination du point 100. — Thermomètre hypsométrique.
Forces élastiques maximum des divers liquides, — des mélanges, — des dissolutions salines.
Point de liquéfaction des gaz. — Expériences de Faraday et de M. Regnault. — Continuité de l'état liquide et de l'état gazeux de la matière. — Expériences de Cagniard-Latour. — Expériences d'Andrews.

MESURE DES FORCES ÉLASTIQUES DE LA VAPEUR D'EAU.

Puisque la vapeur d'eau atteint des tensions maxima qui croissent avec la température, il faut chercher expérimentalement la loi de progression qu'elles suivent. Il n'est pas de sujet dans la Physique qui ait été l'objet de travaux plus nombreux que celui qui va nous occuper. Nous nous bornerons à exposer les plus exacts, à développer les meilleures méthodes; puis nous les discuterons et nous terminerons en faisant connaître les formules empiriques que l'on a proposées pour représenter les variations des forces élastiques à diverses températures.

I. ENTRE ZÉRO ET 100°. — Les essais tentés au siècle dernier par Ziegler (¹), Watt (²), Bétancourt (³), Southern (⁴),

(¹) ZIEGLER. *Specimen physico-chimicum de digestore Papini*, p. 48. Basel, 1759.
(²) WATT, *Robison system of mechanical Philosophy*, édition de Brewster, t. II, p. 29, 1814.
(³) BÉTANCOURT, *Mémoire sur la force expansive de la vapeur*. Paris, 1792.
(⁴) SOUTHERN, *Robison system of mechanical Philosophy*, t. II, p. 170.

Schmidt [1] et beaucoup d'autres [2] offrent peu d'intérêt. C'est à Dalton [3] que l'on doit la découverte des propriétés des vapeurs, et c'est lui qui appliqua le premier, à la mesure de la force élastique de la vapeur d'eau, les notions exactes qu'il avait à ce sujet : voici la méthode qu'il employa (*fig.* 70). Une marmite en fonte contenant du mercure sert de cuvette; dans celle-ci plongent un baromètre *b* et un second tube *a* pareil au premier, à cette exception près qu'on y a introduit une petite quantité d'eau pour produire la vapeur; tous deux sont maintenus par une pièce métallique fixée à la colonne CC. Pour les pouvoir élever à une température quelconque et égale, on les a entourés d'un large manchon de verre appuyé sur le fond de la marmite, soutenu par la colonne CC au moyen d'un anneau et rempli d'eau. Il est clair que cette eau est supportée par le mercure de la cuvette qui baisse un peu à l'intérieur pour se relever extérieurement, et qu'en plaçant l'appareil tout entier sur un fourneau allumé on échauffe à la fois le mercure et l'eau et, par suite, les deux tubes *a* et *b*. On rendait la température sensiblement constante dans toute la masse en la remuant continuellement avec un agitateur DD'EE', et de temps en temps on interrompait cette agitation pour observer à la fois la température et la pression.

Fig. 70.



La température était donnée par plusieurs thermomètres

(1) SCHMIDT, *Journal de Physique* de Gren, t. IV, p. 151.

(2) *Voir* REGNAULT, *Relation des expériences*, etc., t. I, p. 465.

(3) DALTON, *Annales de Gilbert*, t. XV, p. 1, et *Mémoires de la Société de Manchester*, t. XV, p. 409.

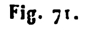
échelonnés dans toute la hauteur de l'appareil, et l'on prenait la moyenne de leurs indications. Pour obtenir la pression, on mesurait la différence de hauteur h des deux baromètres au moyen d'une règle divisée contre laquelle ils étaient appuyés. Mais, comme le mercure de ces baromètres est à une température t qui change à tout instant, et que sa densité varie d'une expérience à l'autre, il fallait ramener la dépression observée à ce qu'elle serait si le mercure conservait toujours la même densité qu'à zéro; il fallait conséquemment diviser h par $(1+mt)$, m étant le coefficient de dilatation absolue du mercure. On faisait d'abord des observations successives en élevant progressivement la température jusqu'au voisinage de 100°. A ce moment, la tension et la dépression h approchant de 760^{mm}, on ne pouvait plus continuer les mesures. Ensuite on laissait refroidir l'appareil et l'on observait de temps en temps pendant que la température diminuait, comme on l'avait fait pendant qu'elle s'élevait.

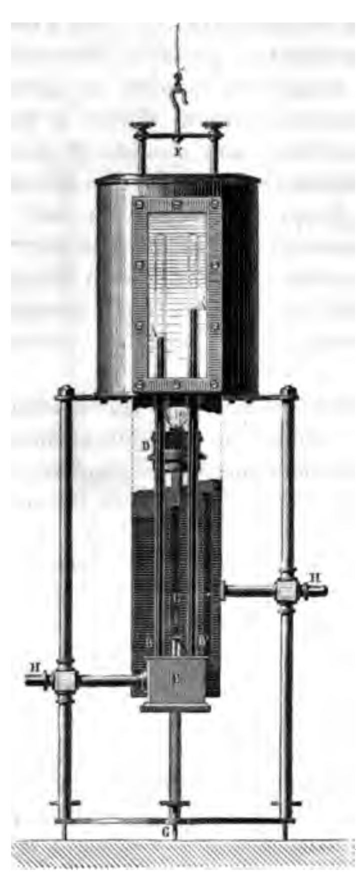
Ce procédé est loin d'être irréprochable. Quoi qu'on fasse, il est impossible d'obtenir une température rigoureusement uniforme dans toute l'étendue du manchon. On ne remédie pas à cet inconvénient en prenant la moyenne des divers thermomètres, car c'est la température de la vapeur qu'il faut obtenir et non celle de l'eau ; et, comme cette vapeur est inégalement échauffée dans ses divers points, on ne sait pas à laquelle de ses diverses températures correspond la dépression que l'on observe : de là une incertitude qui augmente quand la tension et la longueur de l'espace occupé par la vapeur s'accroissent. Outre cela, les besoins actuels de la Physique demandent qu'on observe les hauteurs du mercure avec un cathétomètre et non point à l'œil, comme le faisait Dalton ; mais cela est impossible tant que l'on enferme les baromètres dans un manchon de verre soufflé, qui est nécessairement irrégulier et qui introduit des erreurs de réfraction.

M. Kæmtz ([1]) fit disparaître à la fois ces deux causes d'erreur en supprimant le manchon et en exposant les deux tubes aux variations naturelles de la température atmosphérique pendant

([1]) Kæmtz, *Traité de Météorologie*, t. I, p. 290.

les diverses saisons. Ses expériences, continuées penda
années, lui ont donné entre — 19 et + 26° de très-nom
déterminations parfaitement précises. Il y avait pour la
rologie un intérêt s
faire ces déterminatio
ces limites de tempé
mais les besoins de
sique exigeaient qu
les exécuter dans u
moins long, et c'est
fit M. Regnault.


Fig. 71.



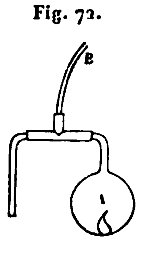
M. Regnault (¹) c
la méthode de Dalton
modifia l'appareil pr
et il en réduisit l'ap
aux températures qu
passent pas 50°, c'es
aux cas où l'on peut
une température u
dans le manchon. L
baromètres AB, A
posent dans une
commune E (*fig.*
s'élevant verticalem
traversent le fond d'u
caisse cylindrique de
remplace le mancho
fenêtre en glace lai
les tubes dans l'intéri
comme elle ne proc
de réfractions irrég
on peut relever les s
du mercure avec un
mètre. La caisse est chauffée par une lampe à alcool D,
soulève ou qu'on abaisse à volonté, ce qui permet d'a

(¹) REGNAULT, *Relation des expériences*, etc., t. Iᵉʳ, p. 465, et *A*
Chimie et de Physique, 3ᵉ série, t. XI, p. 273.

les températures plus ou moins élevées et de les maintenir invariables. Un agitateur F, constamment en mouvement, mêle toutes les couches d'eau et peut égaliser les températures, ce qui est beaucoup plus aisé que précédemment, puisque la caisse est large, peu élevée et qu'on s'arrête à la température de 50°. Pour surcroît de précautions, M. Regnault avait par avance mesuré l'erreur de la capillarité qui n'était point égale dans les deux tubes, car le mercure est mouillé d'un côté, tandis qu'il est sec de l'autre. Enfin il eut soin d'ajouter à la pression du mercure celle qui provenait de la petite quantité d'eau qui lui est superposée dans le baromètre à vapeur AB.

Comme il est toujours important de varier les méthodes pour chercher à découvrir les inexactitudes particulières à chaque appareil, M. Regnault fit une seconde série d'observations en donnant une autre forme au baromètre à vapeur. Il le termina par la pièce représentée à part (*fig.* 72). Elle se compose d'un ballon A où l'on met à l'avance des ampoules exactement remplies d'eau, et d'un tube B qui se raccorde avec la machine pneumatique et qu'on peut fermer soit par un robinet, soit en le fondant à la lampe. On fit d'abord le vide sec, on ferma le tube B, et, comme il restait de l'air dans l'appareil, on commença par mesurer sa pression. Pour cela on chauffa progressivement la caisse jusqu'à 50°, ce qui était insuffisant pour crever les ampoules, et l'on observa les différences de niveau des deux baromètres à des températures très-rapprochées, ce qui donna la loi empirique des tensions de l'air. Cela fait, M. Regnault chauffa directement le ballon avec une lampe ; les ampoules crevèrent, le liquide qu'elles contenaient se répandit dans l'intérieur et la vapeur qu'il produisit ajouta sa tension à celle de l'air. Alors on recommença à mesurer les dépressions à diverses températures et, en retranchant de cet effet total la pression qui est due à l'air seul, on eut une seconde Table des forces élastiques de la vapeur d'eau. Elle fut sensiblement la même que la première.

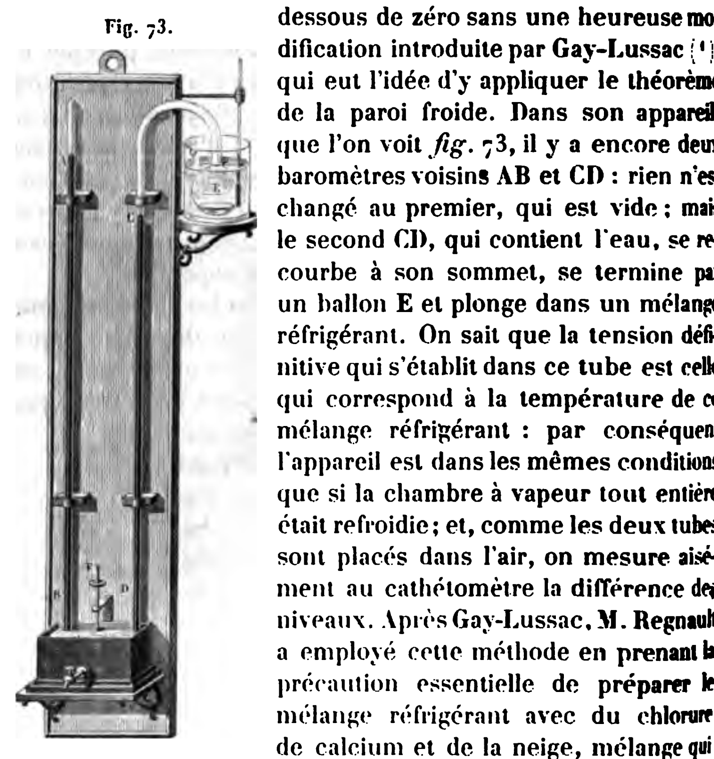
Fig. 72.



II. AU-DESSOUS DE ZÉRO. — Cette méthode de Dalton ainsi

réduite, variée et perfectionnée, et qui suffit pour les températures comprises entre zéro et 50°, n'aurait pu servir au-dessous de zéro sans une heureuse modification introduite par Gay-Lussac [1], qui eut l'idée d'y appliquer le théorème de la paroi froide. Dans son appareil, que l'on voit *fig.* 73, il y a encore deux baromètres voisins AB et CD : rien n'est changé au premier, qui est vide ; mais le second CD, qui contient l'eau, se recourbe à son sommet, se termine par un ballon E et plonge dans un mélange réfrigérant. On sait que la tension définitive qui s'établit dans ce tube est celle qui correspond à la température de ce mélange réfrigérant : par conséquent l'appareil est dans les mêmes conditions que si la chambre à vapeur tout entière était refroidie ; et, comme les deux tubes sont placés dans l'air, on mesure aisément au cathétomètre la différence des niveaux. Après Gay-Lussac, M. Regnault a employé cette méthode en prenant la précaution essentielle de préparer le mélange réfrigérant avec du chlorure de calcium et de la neige, mélange qui est liquide, qu'on peut agiter et dont on peut rendre la température homogène.

Fig. 73.



III. AU-DESSUS DE 100°. — TRAVAIL DE DULONG ET ARAGO [2]. — Nous allons aborder maintenant la mesure des tensions à des températures supérieure à 100°. Ici la question rencontre de plus grandes difficultés, mais elle prend un intérêt plus pratique ; aussi est-ce par une délégation spéciale du Gouverne-

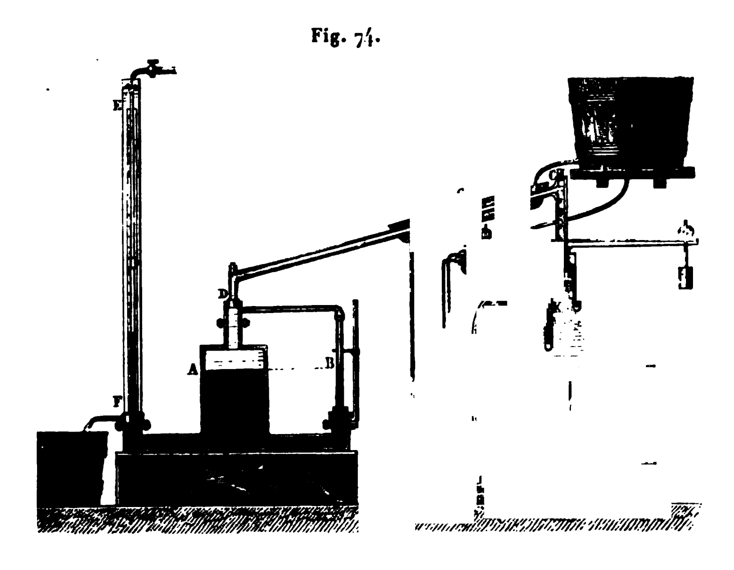
[1] GAY-LUSSAC, voir *Traité de Physique* de Biot, t. Ier, p. 287.

[2] DULONG et ARAGO, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. X, et *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLIII, p. 74.

t qu'une Commission, dont Arago faisait partie et dont ng était l'âme, entreprit les expériences très-étendues que allons rapporter. Voici comment les appareils étaient diss (*fig.* 74).

vapeur se formait dans un générateur K en tôle épaisse. it un cylindre vertical sur lequel étaient boulonnés, en in fond légèrement concave et en haut un couvercle hémirique tronqué par une surface plane horizontale. Sur ce

Fig. 74.



ercle on voit une soupape de sûreté L, un tube central C lonnait issue à la vapeur, et deux autres trous latéraux lesquels étaient rivés deux canons de fusil K et H, qui onçaient, le premier jusqu'au fond, le second jusqu'au u du générateur. Tous deux contenaient du mercure au u duquel plongeaient deux thermomètres, et ceux-ci, itis de la pression par la résistance des tubes, prenaient et iraient la température, l'un du milieu, l'autre du fond de audière. Toutefois, si l'on eût laissé leur tige se prolonger l'air, elle y eût été à une température inconnue et trèseure à celle de leurs réservoirs ; mais, pour éviter la cause eur que cette circonstance eût entraînée, on avait pris la

précaution de recourber ces tiges horizontalement, de les enfermer dans des réfrigérants pleins d'eau, et, par un calcul de correction très-simple, on obtenait la température vraie de la vapeur.

Tels étaient la chaudière et le procédé pour déterminer la température; il faut dire maintenant comment on mesurait la pression. Le tube central C était raccordé avec un conduit incliné CD toujours plein d'eau et toujours maintenu à une température fixe par un réfrigérant G. Ce conduit était lui-même boulonné sur la tubulure centrale du vase de fonte A qui avait servi à l'étude de la loi de Mariotte. Le manomètre EF, entouré d'eau froide, plongeait dans l'orifice F, et enfin un tube de verre B, qui joignait la troisième à la première tubulure, indiquait le niveau AB du mercure. On voit aisément que la force élastique de la vapeur, augmentée de la pression exercée sur AB par l'eau du conduit CD et diminuée de l'excès de hauteur du mercure dans EF, fait équilibre à la tension de l'air dans le manomètre; on mesurait celle-ci et l'on concluait la force élastique de la vapeur.

Malgré la grande différence de forme qui existe entre cet appareil et les précédents, on conçoit que la vapeur se formait dans le générateur comme dans les chambres barométriques, et qu'elle y prenait sa tension maximum; mais il fallait avoir entièrement enlevé de la chaudière l'air qu'elle contenait primitivement et qui aurait ajouté sa pression à celle de la vapeur. Pour y réussir, on faisait bouillir l'eau pendant quelque temps sous la pression atmosphérique, en laissant ouverte l'extrémité C du tube central; on la fermait ensuite au moyen d'un bouchon à vis après l'expulsion totale de l'air, et l'on voyait croître à la fois la température et la pression. Quand on avait à peu près atteint la température à laquelle on voulait observer, on fermait les issues du fourneau : la marche ascendante se ralentissait; puis elle atteignait un maximum, et à ce moment on lisait les indications des thermomètres et du manomètre.

Dulong et Arago firent trente observations seulement, qui étaient espacées à peu près également entre 100 et 224°, et qui correspondaient à des pressions comprises entre 1 et 24^{atm}. Eût-on voulu aller plus loin qu'on n'aurait pu y réussir; car la chau-

e, assez mal construite, fuyait tellement aux pressions éle-
s, qu'il restait peu d'eau dans l'intérieur. Cette circonstance
se des doutes sur l'exactitude des dernières mesures [1].
n 1830, une nouvelle Commission, composée d'ingénieurs
le physiciens américains [2], recommença le travail de Du-
g et Arago. Sans se mettre en frais d'invention, elle fit re-
e servilement ou avec des modifications insignifiantes les
areils de la Commission française et suivit de tous points
mêmes errements dans les expériences. Contre toute attente,
résultats des deux déterminations ne furent pas concor-
its : ils divergent de plus en plus quand la température s'é-
e, et à 10^{atm}, c'est-à-dire à 175° environ, la différence est deve-
e égale à $0^{atm},65$. Nous verrons bientôt la cause probable de
écart. Pour le moment, nous nous contentons de faire re-
rquer que de nouvelles expériences devenaient nécessaires.
es furent exécutées presque simultanément, en 1843, par
gnus [3] et par M. Regnault [4], et donnèrent des résultats
eu près identiques.

'oici en deux mots comment opérait Magnus : la vapeur
produite dans la branche fermée d'un très-court baromètre
phon plongé dans un vase à eau chaude; la branche ouverte
baromètre est en relation d'une part avec un manomètre à
ibre destiné à mesurer la pression, d'autre part avec une
pe pneumatique qui sert à la faire varier. La température
eau chaude est donnée par un thermomètre à air.

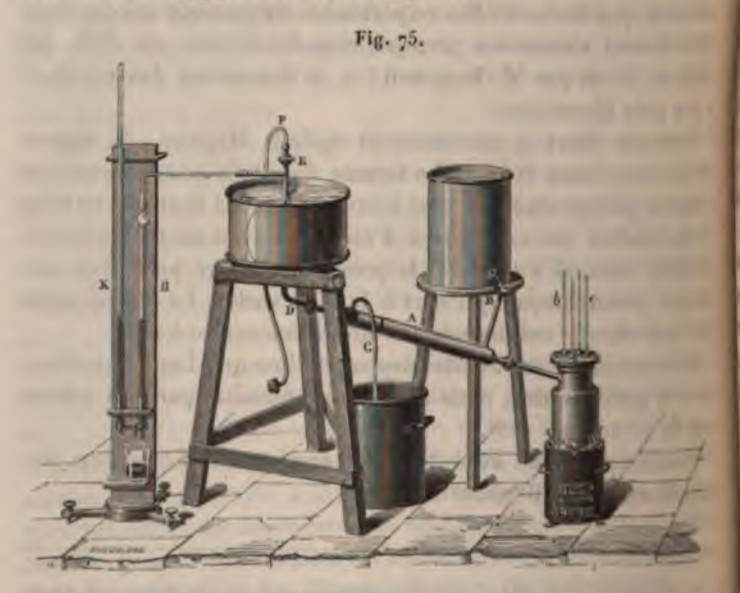
ette méthode est à l'abri des reproches que l'on peut adres-
ux précédentes, mais elle n'a été étendue par son auteur
de — 20 à + 115°.

ous exposerons avec détail les expériences beaucoup plus
plètes de M. Regnault.

Voir, p. 222, le tableau qui résume les expériences de Dulong et Arago.
Encyclopédie britannique, t. XX, p. 588; *voir* le Mémoire de M. Re-
, *Relation des expériences*, etc., t. Ier, p. 467.
Magnus, *Annales de Poggendorff*, t. LXI, p. 226, et *Annales de Chimie et
ysique*, 3e série, t. XII, p. 69.
Regnault, *Relation des expériences*, etc., t. Ier, p. 467, et *Annales de
e et de Physique*, 3e série, t. XI, p. 273.

EXPÉRIENCES DE M. REGNAULT. — M. Regnault abandonna complétement le procédé dont on s'était servi jusqu'alors ; il fit choix d'une méthode infiniment meilleure, que Dulong avait imaginée et employée autrefois, et qui se fonde sur les lois de l'ébullition. Nous verrons plus tard qu'à la température de l'ébullition d'un liquide la force élastique de sa vapeur est égale à la pression qu'il supporte. Conséquemment, si l'on fait bouillir l'eau dans une enceinte fermée sous des pressions progressivement croissantes que l'on déterminera, elle atteindra des températures d'ébullition qui croîtront en même temps; on les mesurera, et pour chaque cas la force élastique de la vapeur à ces températures sera égale à la pression exercée. Tel est le principe adopté par M. Regnault. Indiquons maintenant comment les appareils ont été disposés.

Fig. 75.



La vapeur se forme dans une cornue en cuivre épais chauffée par un petit fourneau (*fig.* 75). Quatre tubes soudés dans le couvercle, ouverts par le haut et fermés par le bas, plongent dans l'intérieur à des profondeurs différentes. C'est dans ces tubes, et au milieu d'une masse d'huile qui les remplit, que l'on

introduit les thermomètres destinés à mesurer la température de la vapeur en ses différents points. Le col de la cornue est constitué par un tube AD qui se dirige en montant vers un réservoir G dans lequel il débouche; il est enveloppé par un manchon A où l'on fait constamment passer un courant d'eau froide de B en C. De cette façon les vapeurs se condensent aussitôt que l'ébullition les amène dans le col, et le liquide qui résulte de cette liquéfaction retombe dans la cornue qui ne se vide jamais et où la pression demeure constante. Le réservoir G est une sphère de cuivre; il a une capacité très-grande; il est soutenu dans une cuve en zinc remplie d'eau et n'éprouve pendant la durée des expériences que des variations de température insignifiantes; il est mis en rapport par un tube à robinet EF, soit avec une machine pneumatique, soit avec une pompe de compression, ce qui permet de maintenir dans tout l'appareil une pression égale, constante et aussi faible ou aussi grande qu'on le veut; enfin il est en communication, soit avec un baromètre différentiel, soit avec un manomètre à air libre HK, qui mesurent la pression, suivant qu'elle est inférieure ou supérieure à celle de l'atmosphère.

L'appareil que nous venons de décrire et qui est dessiné dans la figure précédente était destiné à des tensions voisines de la pression atmosphérique; quand on voulut étendre les expériences jusqu'à des limites plus élevées, il fallut en établir un autre avec plus de solidité et de plus grandes dimensions. Alors la cornue était plus profonde et la colonne de mercure des thermomètres put y être plongée en entier, ce qui dispensa de toute correction; le réservoir d'air était un vaste cylindre de cuivre boulonné; la machine de compression fut remplacée par une pompe foulante à plusieurs corps, qui était manœuvrée par quatre hommes ou par une machine à vapeur, et qui pouvait comprimer l'air jusqu'à 30^{atm}; enfin la pression se mesurait par un manomètre à air libre de 20^{m} de hauteur. On suivait d'ailleurs pour la mesure de ces pressions la même marche qu'à l'occasion de la loi Mariotte; on s'astreignait aux mêmes précautions que nous avons décrites tome Ier, et l'on arrivait à la même exactitude. Les *fig.* 2, 3 et 4, *Pl. I*, tome Ier, représentent

l'appareil que possède l'École Polytechnique : il ne diffère que par des détails de forme sans importance de celui qui servit à M. Regnault. La cornue se voit en N, les thermomètres en TT, le réfrigérant en MM et le réservoir en I. Le reste de l'appareil et le détail de ses diverses parties ont été expliqués à propos de la loi de Mariotte; nous n'y reviendrons pas.

Les expériences se font avec une facilité et une précision qui étonnent. Aussitôt qu'on a établi dans l'appareil une pression donnée, les thermomètres arrivent à une température fixe et la conservent aussi longtemps qu'on le veut. Après avoir attendu quelques minutes, on note les indications des thermomètres et du manomètre, puis on augmente la pression; alors les thermomètres montent, redeviennent bientôt stationnaires, et l'on recommence à observer. M. Regnault s'est arrêté à 230° sous une pression d'environ $27^{atm},5$.

Après avoir fait connaître les procédés, nous devons montrer en quelques mots les avantages des uns et les inconvénients des autres. Les expériences de Dulong et Arago étaient sans aucun doute suffisamment exactes pour les applications qu'on en doit faire à l'industrie; mais on ne peut s'empêcher de remarquer les erreurs qu'elles comportent. Toutes les observations se faisaient au moment où, les issues du fourneau étant bouchées, les thermomètres arrivaient à un maximum. Ce maximum ne durait pas longtemps et il fallait se hâter, ce qui est un inconvénient. D'un autre côté, comme les thermomètres ne donnent la température d'une enceinte qu'après le temps nécessaire pour les échauffer, la température avait déjà baissé dans la chaudière quand ces thermomètres indiquaient le maximum. Il n'en était pas de même du manomètre, qui accuse instantanément la pression et toutes ses variations. De là il suit que les deux mesures ne correspondaient pas exactement à une même époque de l'expérience. Une autre cause d'erreur vient de l'emploi même du manomètre à air comprimé, car la sensibilité de cet appareil diminue quand la pression augmente, et les inexactitudes de la loi de Mariotte s'introduisent dans la mesure des pressions. Mais ce qu'il faut surtout regretter, c'est l'emploi que l'on a fait de thermomètres à mercure, c'est-à-dire d'instruments qui ne sont ni comparables ni définis aux tempé-

atures élevées qu'il fallait mesurer; et ce qui justifie ce regret, c'est la discordance des résultats obtenus par Dulong et Arago d'une part et la Commission américaine de l'autre, discordance qu'on peut très-vraisemblablement attribuer à la divergence de thermomètres faits avec des verres différents et qui devaient marquer des températures inégales à des degrés d'échauffement égaux.

La méthode fondée sur l'ébullition continue de l'eau dans une enceinte où la presssion reste constante ne mérite aucun de ces reproches; il ne faut plus saisir un maximum et se presser pour exécuter les mesures, puisque la température et la pression demeurent invariables pendant tout le temps que l'on veut; elle offre cet avantage spécial de convenir également bien aux pressions faibles ou élevées; elle est générale, elle est simple et nous avons toute raison de la préférer. A ces avantages, qui viennent du procédé considéré en lui-même, s'ajoutent d'autres causes de supériorité qui viennent de l'exécution des mesures. La pression ayant été constamment mesurée par un manomètre à air libre, la loi de Mariotte n'intervenait pas. Les thermomètres, il est vrai, étaient en cristal, mais ils étaient identiques entre eux; ils avaient été comparés attentivement avec un thermomètre à air, et M. Regnault conserva dans le résumé de ses observations, non pas les indications de ces instruments, mais celles du thermomètre à air qui leur correspond : ils ne servaient conséquemment que comme intermédiaires, et dès lors il ne reste aucune incertitude sur les températures mesurées.

CONSTRUCTION GRAPHIQUE. — Les observations une fois faites et résumées, il faut les coordonner et chercher la loi continue qu'elles suivent. On peut se rappeler qu'en traitant de la dilatation du mercure et des variations de densité de l'eau nous avons vu la même question se présenter. Nous avons annoncé alors qu'elle se retrouverait dans toutes les recherches de la physique qui ont pour but de découvrir les lois continues d'un phénomène, et nous avons exposé la méthode générale que l'on suit pour y réussir. Le cas qui nous occupe aujourd'hui nous fournit une occasion nouvelle d'appliquer cette méthode

et de passer de nouveau par la même série d'idées et d'opérations.

Il faut d'abord construire une courbe dont les abscisses soient les températures, et les ordonnées les pressions correspondantes. Dulong et Arago n'ont donné aucune explication sur cette partie de leur travail; comme ils n'avaient d'ailleurs que trente observations à construire, leur courbe ne devait pas être suffisamment déterminée. M. Regnault avait fait, au contraire, plus de mille observations; il les représenta graphiquement sur la même planche de cuivre qui avait reçu les courbes de la dilatation du mercure, et il employa de tout point les procédés que nous avons décrits (p. 38). Nous rappellerons seulement que la planche était carrée, qu'elle avait été divisée en 10000 petits carrés égaux dans lesquels on traçait chaque point par l'intersection de deux traits rectangulaires que l'on marquait avec une petite machine à diviser.

En gravant ces divers points, M. Regnault put remarquer que chaque série d'expériences se traduit isolément par une ligne parfaitement régulière; mais les courbes qui représentent des séries différentes sont distinctes et sensiblement parallèles. Cela montre, conformément à ce que nous avons souvent répété, que chaque appareil, que chaque série de mesures comporte des causes d'erreur constantes, et l'on en conclut que le seul moyen de les éliminer est de multiplier les observations en changeant à chaque fois les circonstances qui peuvent introduire ces erreurs. C'est ainsi que M. Regnault a réussi à apprécier les oscillations extrêmes de ses mesures et qu'il a pu définitivement tracer une courbe moyenne. Celle-ci doit maintenant se substituer aux expériences qu'elle résume en les corrigeant, et, quand on voudra savoir quelle est la tension de la vapeur correspondant à une température donnée, on la mesurera sur la courbe.

FORMULES EMPIRIQUES. — Mais ce tracé graphique n'est qu'un premier pas fait dans ce travail de coordination : il faut exprimer par une formule la loi des tensions, ou, si l'on veut, il faut chercher l'équation empirique de la courbe.

Il y a trois formes de fonctions qui ont paru s'accorder avec

la marche générale des forces élastiques. La première a été proposée par Young [1]; c'est la suivante :

$$(\alpha) \qquad F = (a + bt)^m.$$

Les coefficients a et b ont été calculés par divers savants d'après les expériences qu'ils avaient à leur disposition. Voici ceux qui ont été donnés par les auteurs dont les noms suivent; F exprime la force élastique en millimètres, $\frac{F}{760}$ la même force en atmosphères, et t la température centigrade :

TREDGOLD [2]. $\frac{F}{10} = \left(\frac{t+75}{85}\right)^6$,

CORIOLIS [3]. $\frac{F}{760} = \left(\frac{1 + 0{,}01878\,t}{2{,}878}\right)^{5,355}$,

DULONG [4]. $\frac{F}{760} = (1 + 0{,}7153\,T)^5, \quad T = \frac{t-100}{100}$.

M. Roche [5], en se laissant guider par des idées théoriques, est arrivé à la deuxième formule

$$(\beta) \qquad \frac{F}{760} = 10^{\frac{0{,}1644\,x}{1+0{,}03\,x}}, \quad x = t - 100.$$

que M. Magnus [6] a modifiée comme il suit :

$$F = 4{,}525 . 10^{\frac{7{,}4475\,t}{234{,}69+t}}.$$

Enfin Biot [7] a adopté la troisième forme de fonction

$$(\gamma) \qquad \log F = a + b\alpha^t + c\beta^t.$$

---

(1) YOUNG, *Natural Philosophy*, t. II, p. 400.

(2) TREDGOLD, *Traité des machines à vapeur*, p. 101 ; 1828.

(3) CORIOLIS, *Du calcul de l'effet des machines*, p 58; 1829.

(4) DULONG et ARAGO, *Mémoires de l'Institut*, t. X, p. 230, et *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLIII, p. 74.

(5) ROCHE, *voir* le Mémoire de Dulong et Arago.

(6) MAGNUS, *Annales de Poggendorff*, t. LXI, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XII, p. 69.

(7) BIOT, *Connaissance des Temps* pour 1844.

Dulong (¹) a comparé les quatre premières formules à ses observations. Le tableau suivant montre que toutes les quatre concordent sensiblement avec l'expérience; la troisième, que Dulong a acceptée, paraît la plus exacte.

Comparaison de ces formules avec l'expérience.

TENSION.	TEMPÉRATURE DU THERMOMÈTRE A MERCURE				
	observé.	Tredgold.	Coriolis.	Dulong.	Roche.
atm	°	°	°	°	°
2,14	123,70	123,54	123,45	122,97	123,58
4,57	149,70	150,39	150,30	149,77	150,23
6,49	163,40	164,06	164,10	163,47	163,90
11,63	188,50	188,44	189,02	188,60	188,63
17,18	206,80	206,15	207,43	207,20	207,04
21,55	218,40	216,29	218,66	218,50	218,01
23,93	224,14	222,09	224,00	224,02	223,40

En essayant de représenter ses expériences par ces diverses lois, M. Regnault a reconnu d'abord que la fonction $(a+bt)^m$ pouvait bien convenir dans une étendue limitée de l'échelle thermométrique, par exemple de 100 à 230°, mais qu'elle devenait fautive au-dessous de 100°, et il l'a abandonnée.

La formule de M. Roche, au contraire, étant remarquablement d'accord avec les expériences, M. Regnault l'écrit sous la forme générale

$$F = a\alpha^{\frac{x}{1+mx}}, \quad x = t + 20,$$

et il détermine les coefficients a, α et m en faisant coïncider la formule avec trois points pris sur la courbe graphique et également espacés dans toute l'étendue de l'échelle. Il a trouvé

$$m = 0{,}004788221,$$

$$\log a = \bar{1}{,}9590414, \quad \log \alpha = 0{,}03833818.$$

(¹) DULONG et ARAGO, *loc. cit.*

is la fonction proposée par Biot est celle qui représente nieux les observations. Comme on n'a d'autre but que de umer la loi des forces élastiques par une formule empirique s y attacher aucune idée théorique, il n'y a d'autre raison ır préférer l'une d'elles que sa plus grande exactitude nurique. Or il est évident que la dernière doit être plus approe que les autres; car, pour déterminer les cinq coefficients elle contient, il faut prendre cinq observations, et l'on a ı équations qui donnent les valeurs de a, b, α, c, β. Cela ient à faire passer la courbe empirique par cinq points du é graphique, et il y a une grande probabilité pour que ces ıx lignes, qui se coupent cinq fois et qui ont une forme logue, soient peu distantes l'une de l'autre aux points interdiaires. C'est, en effet, ce qui arrive. M. Regnault a déterıé les coefficients comme il suit :

$$\log F = a - b\alpha^x - c\beta^x, \quad x = t + 20,$$
$$a = 6{,}2640348,$$
$$\log b = 0{,}1397743, \quad \log \alpha = \bar{1}{,}994049292,$$
$$\log c = 0{,}6924351, \quad \log \beta = \bar{1}{,}998343862.$$

.e tableau suivant permet de reconnaître la grande exacti-e de la formule :

TEMPÉRATURE du thermomètre à air.	TENSION OBSERVÉE.	DIFFÉRENCE AVEC LE CALCUL.
	mm	
— 20	0,91	0,00
— 10	2,08	+ 0,11
0	4,60	+ 0,12
+ 20	17,59	+ 0,09
+ 50	91,98	— 0,04
70	233,09	— 0,02
120	1489,00	— 2,28
150	3572,00	— 9,23
200	11660,00	— 29,60
230	20915,00	— 11,38

ous transcrivons ici, outre la Table qui résume les expé-

riences historiques de Dulong et Arago, deux Tables des fo élastiques maxima de la vapeur d'eau : la première, s'étend de — 30 à + 230°, donne en particulier les forces é tiques de degré en degré depuis — 10 jusqu'à + 100°, et l'a donne les forces élastiques de dixième en dixième de d entre 85 et 101°.

Force élastique de la vapeur d'eau, d'après Dulon et Arago.

ÉLASTICITÉ en atmosphères.	TEMPÉRATURE du thermomètre à mercure.	ÉLASTICITÉ en atmosphères.	TEMPÉRATURE du thermomètre à mercure.
1,0	100,0	10,0	181,6
1,5	112,2	11,0	186,03
2,0	121,4	12,0	190,0
2,5	128,8	13,0	193,7
3,0	135,1	14,0	197,19
3,5	140,6	15,0	200,48
4,0	145,4	16,0	203,60
4,5	149,06	17,0	206,57
5,0	153,08	18,0	209,4
5,5	156,8	19,0	212,1
6,0	160,2	20,0	214,7
6,5	163,48	21,0	217,2
7,0	166,5	22,0	219,6
7,5	169,37	23,0	221,9
8,0	172,1	24,0	224,2
9,0	177,1		

rce élastique de la vapeur d'eau, d'après Magnus et d'après M. Regnault.

PÉRA-TURE.	FORCE ÉLASTIQUE en millimètres.		TEMPÉRATURE.	FORCE ÉLASTIQUE en millimètres.	
	Magnus.	Regnault.		Magnus.	Regnault.
− 30°	″	0,386	20	17,396	17,391
− 25	″	0,605	21	18,505	18,495
− 20	0,916	0,927	22	19,675	19,659
− 15	1,403	1,400	23	20,909	20,888
− 10	2,109	2,093	24	22,211	22,184
− 9	2,284	2,267	25	23,582	23,550
− 8	2,471	2,455	26	25,026	24,988
− 7	2,671	2,658	27	26,547	26,505
− 6	2,886	2,876	28	28,148	28,101
− 5	3,115	3,113	29	29,832	29,782
− 4	3,361	3,368	30	31,602	31,548
− 3	3,624	3,644	31	33,464	33,406
− 2	3,905	3,941	32	35,419	35,359
1	4,205	4,263	33	37,473	37,411
0	4,525	4,600	34	39,630	39,565
1	4,867	4,940	35	41,893	41,827
2	5,231	5,302	36	44,268	44,201
3	5,619	5,687	37	46,758	46,691
	6,032	6,097	38	49,368	49,302
	6,471	6,534	39	52,103	52,039
	6,939	6,998	40	54,969	54,906
	7,436	7,492	41	57,969	57,910
	7,964	8,017	42	61,109	61,055
	8,525	8,574	43	64,396	64,346
	9,126	9,165	44	67,833	67,790
	9,751	9,792	45	71,427	71,391
	10,421	10,457	46	75,185	75,158
	11,130	11,162	47	79,111	79,093
	11,882	11,908	48	83,212	83,204
	12,677	12,699	49	87,494	87,499
	13,519	13,536	50	91,965	91,982
	14,409	14,421	51	96,630	96,661
	15,351	15,357	52	101,497	101,543
	16,345	16,346	53	106,572	106,636

Force élastique de la vapeur d'eau, d'après Magnu[s] et d'après M. Regnault (suite).

TEMPÉRATURE.	FORCE ÉLASTIQUE en millimètres.		TEMPÉRATURE.	FORCE ÉLASTIQUE en millimètres.	
	Magnus.	Regnault.		Magnus.	Regnault
54°	111,864	111,945	88°	485,970	486,6
55	117,378	117,478	89	505,060	505,7
56	123,124	123,244	90	524,775	525,4
57	129,109	129,251	91	545,133	545,7
58	135,341	135,505	92	566,147	566,7
59	141,829	142,015	91	587,836	588,4
60	148,579	148,791	94	610,217	610,7
61	155,603	155,839	95	633,305	633,7
62	162,908	163,170	96	657,120	657,5
63	170,502	170,791	97	681,683	682,0
64	178,397	178,714	98	707,000	707,2
65	186,601	186,945	99	733,100	733,3
66	195,124	195,496	100	760,000	760,0
67	203,975	204,376	102	816,273	816,0
68	213,166	213,596	104	875,971	875,4
69	222,706	223,165	106	939,260	938,3
70	232,606	233,093	108	1006,300	1004,9
71	242,877	243,393	110	1077,261	1075,3
72	253,530	254,073	115	1272,986	1269,4
73	264,577	265,147	120	"	1491,280
74	276,029	276,624	125	"	1743,88
75	287,898	288,517	130	"	2030,28
76	300,193	300,838	135	"	2353,73
77	312,934	313,600	140	"	2717,63
78	326,127	326,811	145	"	3125,55
79	339,786	340,488	150	"	3581,23
80	353,926	354,643	160	"	4651,61
81	368,558	369,287	170	"	5961,66
82	383,697	384,435	180	"	7546,39
83	399,357	400,101	190	"	9412,70
84	415,552	416,298	200	"	11688,96
85	432,295	433,041	210	"	14324,80
86	449,603	450,344	220	"	17390,36
87	467,489	468,221	230	"	20926,40

élastique de la vapeur d'eau entre 85 *et* 101 *degrés, d'après M. Regnault.*

TENSION.	DEGRÉS.	TENSION.	DEGRÉS.	TENSION.	DEGRÉS.	TENSION.
433,04	89,0	505,76	93,0	588,41	97,0	682,03
434,75	89,1	507,70	93,1	590,61	97,1	684,52
436,46	89,2	509,65	93,2	592,82	97,2	687,02
438,17	89,3	511,60	93,3	595,04	97,3	689,53
439,89	89,4	513,56	93,4	597,26	97,4	692,04
441,62	89,5	515,53	93,5	599,49	97,5	694,56
443,35	89,6	517,50	93,6	601,72	97,6	697,08
445,09	89,7	519,48	93,7	603,97	97,7	699,61
446,84	89,8	521,46	93,8	606,22	97,8	702,15
448,59	89,9	523,45	93,9	608,48	97,9	704,70
450,34	90,0	525,45	94,0	610,74	98,0	707,26
452,10	90,1	527,45	94,1	613,01	98,1	709,82
453,87	90,2	529,46	94,2	615,29	98,2	712,39
455,64	90,3	531,48	94,3	617,58	98,3	714,97
457,42	90,4	533,50	94,4	619,87	98,4	717,56
459,21	90,5	535,53	94,5	622,17	98,5	720,15
461,00	90,6	537,57	94,6	624,48	98,6	722,75
462,80	90,7	539,61	94,7	626,79	98,7	725,35
464,60	90,8	541,66	94,8	629,11	98,8	727,96
466,41	90,9	543,72	94,9	631,44	98,9	730,58
468,22	91,0	545,78	95,0	633,78	99,0	733,21
470,04	91,1	547,85	95,1	636,12	99,1	735,85
471,87	91,2	549,92	95,2	638,47	99,2	738,50
473,70	91,3	552,00	95,3	640,83	99,3	741,16
475,54	91,4	554,09	95,4	643,19	99,4	743,83
477,38	91,5	556,19	95,5	645,57	90,5	746,50
479,23	91,6	558,29	95,6	647,95	99,6	749,18
481,08	91,7	560,39	95,7	650,34	99,7	751,87
482,94	91,8	562,51	95,8	652,73	99,8	754,57
484,81	91,9	564,63	95,9	655,13	99,9	757,28
486,69	92,0	566,76	96,0	657,54	100,0	760,00
488,57	92,1	568,89	96,1	659,95	100,1	762,73
490,45	92,2	571,03	96,2	662,37	100,2	765,46
492,34	92,3	573,18	96,3	664,80	100,3	768,20
494,24	92,4	575,34	96,4	667,24	100,4	771,95
496,15	92,5	577,50	96,5	669,69	100,5	773,71
498,06	92,6	579,67	96,6	672,14	100,6	776,48
499,98	92,7	581,84	96,7	674,60	100,7	779,26
501,90	92,8	584,02	96,8	677,07	100,8	782,04
503,82	92,9	586,20	96,9	679,55	100,9	784,83
505,76	93,0	588,41	97,0	682,03	101,0	787,63

DÉTERMINATION DU POINT 100°. — La dernière des Tables que nous venons de transcrire fait connaître les forces élastiques correspondant à des températures voisines de 100°, ou inversement les températures de l'ébullition de l'eau sous des pressions voisines de 760mm. C'est à cette Table que l'on a recours pour déterminer le deuxième point fixe du thermomètre. Il suffit pour cela de placer cet instrument dans la vapeur d'eau bouillante, d'observer la pression H du baromètre pendant cette expérience et de marquer, au point où s'arrête le mercure dans le thermomètre, la température qui correspond à la pression H dans la Table précédente.

THERMOMÈTRE HYPSOMÉTRIQUE. — On fait une seconde application de cette Table. A mesure que l'on s'élève dans l'atmosphère, la pression diminue, et en même temps la température d'ébullition de l'eau s'abaisse ; mais, dans tous les cas, cette pression et cette température sont deux nombres qui se correspondent dans notre Table. On peut donc, au lieu de mesurer la pression par le baromètre, mesurer la température de l'ébullition de l'eau et chercher dans la Table la tension correspondante. Cette opération détournée exige un thermomètre très sensible et tel, que le mercure parcoure toute la longueur de la tige pour des températures comprises entre 80 et 101° environ. Mais, comme il faut aussi pouvoir à chaque instant vérifier le zéro de l'instrument, on dispose dans l'appareil une chambre intermédiaire. Le zéro se trouve entre le réservoir et cette chambre, et la portion de la tige qui est au-dessus de la chambre sert à marquer des températures voisines de 100°. On peut aussi supprimer cette chambre et comparer l'instrument à un étalon dont on a vérifié le zéro.

M. Regnault (¹) a donné à l'hypsomètre une forme commode et portative. Une petite chaudière en cuivre ou en fer-blanc est enveloppée par un cylindre de même métal, qui porte à son intérieur une lampe à alcool destinée à chauffer l'eau de la chaudière. La vapeur s'échappe par une ouverture ménagée dans la partie supérieure de celle-ci. Le thermomètre y est plongé

(¹) REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIV, p. 196.

l'au niveau du point où l'ébullition portera le mercure ; il outenu au-dessus de l'eau par un bouchon de liége. Cet eil peut être recommandé aux voyageurs. Lorsqu'on ne pas à une grande exactitude, la différence de niveau entre stations, où l'on a observé les températures d'ébullition peut se calculer par la formule

$$h = 300^{m}(t - t'),$$

e déduit de la formule barométrique.

ISION DES VAPEURS DE DIVERS LIQUIDES. — M. Regnault (1) a qué les méthodes qui viennent d'être exposées à plusieurs des plus ou moins volatils. Voici les résultats de quelques-de ses expériences :

Forces élastiques des vapeurs de quelques liquides.

PÉRATURE.	ALCOOL.	ÉTHER.	SULFURE de carbone.	CHLOROFORME.
°	mm	mm	mm	mm
— 20	3,34	68,90	47,30	//
0	12,70	184,39	127,91	//
+ 10	24,23	286,83	198,46	//
20	44,46	432,78	298,03	160,47
30	78,52	634,80	434,62	247,51
35	102,91	761,20	519,66	303,49
45	172,18	1074,15	729,53	446,01
50	219,90	1264,83	857,07	535,05
60	350,21	1725,01	1164,51	755,44
65	436,90	1998,87	1347,52	889,72
75	665,54	2645,41	1779,88	1214,20
80	812,91	3022,79	2032,53	1407,64
100	1697,55	4953,30	3325,15	2428,54
120	3231,73	7719,20	5148,79	3925,74
125	3746,88	//	5699,69	4386,60
150	7318,40	//	9095,94	7280,62
155	8259,19	//	//	7985,35
165	//	//	//	9527,82

(1) REGNAULT, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. L ; *Relation expériences*, etc., t. II, p. 5 et 339, et *Mémoires de l'Académie des ces*, t. XXVI.

TEMPÉRATURE.	MERCURE.	TEMPÉRATURE.	SOUFRE.
o	mm	o	mm
0	0,020	390	272,31
20	0,037	400	328,98
40	0,077	440	663,11
60	0,164	450	779,89
80	0,353	500	1635,32
100	0,746	550	3086,51
150	4,266	570	3877,08
200	19,90		
250	75,75		
300	242,15		
350	663,18		
360	797,74		
400	1587,96		
450	3384,35		
500	6520,25		
520	8264,96		

On voit que la force élastique des vapeurs de mercure ne commence à devenir sensible qu'au-dessus de 100°, et qu'on peut en faire complétement abstraction pour les mesures de pression effectuées à la température ordinaire, à l'aide de manomètres à mercure. Toutefois on aurait tort de conclure de là que les vapeurs mercurielles sont absolument sans effet, au degré de raréfaction où elles peuvent exister dans les laboratoires, où l'on manipule fréquemment sur la cuve à mercure. M. Merget (¹) a constaté que, même à — 40°, le mercure émet des vapeurs qui se diffusent au loin dans l'air et dont il a pu constater la présence, et jusqu'à un certain degré mesurer la proportion, à l'aide d'un réactif très-sensible, l'azotate d'argent ammoniacal, qui est réduit par les vapeurs de mercure.

La formule de Biot

$$\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

(¹) MERGET, *Sur la diffusion des vapeurs mercurielles* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXV, p. 121). On trace avec la solution d'azotate d'argent des traits à la plume sur une feuille de papier blanc. Ces traits invisibles noircissent sous l'action des vapeurs mercurielles.

ermet de représenter exactement les forces élastiques maxi-
ia F de tous les liquides étudiés; mais on n'a découvert
icune relation entre les valeurs des coefficients des formules
latives à différents liquides.

Dalton (1) avait énoncé comme générale la loi suivante, à
ivoir que *les vapeurs de tous les liquides avaient la même
orce élastique maximum à égale distance de leur point
'ébullition*. Cette loi, inexacte en général, s'approche d'être
aie pour les liquides organiques appartenant à une même
érie. Le tableau suivant, fourni par Landolt (2), se rapporte
ix acides de la série grasse.

DISTANCE au point d'ébullition.	FORCE ÉLASTIQUE MAXIMUM.					
	Acide formique $C^2H^4O^4$. Bout à 100°.	Acide acétique $C^4H^4O^4$. Bout à 119°.	Acide propionique. $C^6H^6O^4$. Bout à 139°,5.	Acide butyrique $C^8H^8O^4$. Bout à 161°,7.	Acide valérique $C^{10}H^{10}O^4$. Bout à 174°,5.	Moyenne.
+ 20°	"	1391	"	1392	1375	1386
+ 10	"	1030	1044	1020	1021	1029
0	760	760	760	760	760	760
— 10	558	550	540	557	561	553
— 20	400	395	389	406	415	401
— 30	280	279	274	296	308	288
— 40	191	197	192	215	227	205
— 50	127	135	133	156	167	145

Si l'on considère la difficulté d'obtenir ces divers liquides
en purs de tout mélange avec d'autres corps appartenant à la
ême série, l'accord des nombres de ce tableau paraîtra très-
tisfaisant, car les moyennes diffèrent moins des résultats ob-
rvés que les résultats relatifs au même acide, et fournis par
vers expérimentateurs, ne diffèrent entre eux. Pour ces corps,
loi de Dalton est une loi empirique, analogue à la loi bien
nnue des points d'ébullition dans une même série.

(1) DALTON, *Annales de Gilbert*, t. XV, p. 13.
(2) LANDOLT, *Annales de Liebig*, Supplementband, 1868.

TENSION MAXIMUM DU MÉLANGE DE PLUSIEURS LIQUIDES. — Les vapeurs des mélanges liquides ne se comportent pas en général comme les mélanges de gaz. M. Regnault ([1]) a distingué trois cas. Le premier est celui des liquides qui ne se mêlent pas, comme l'eau et le sulfure de carbone, l'eau et le chlorure de carbone, l'eau et la benzine. Dans ce cas, il est presque évident *a priori*, et l'expérience confirme, que la tension du mélange des vapeurs est égale à la somme des tensions maxima des vapeurs séparées.

Le second cas est fourni par les liquides qui se dissolvent l'un l'autre en quantité limitée, comme l'eau et l'éther. La tension maximum du mélange des vapeurs est moindre que la somme des tensions que chacune d'elles offrirait séparément; elle est même souvent inférieure à celle de la vapeur du plus volatil des deux liquides. Voici, par exemple, les tensions observées par M. Regnault avec un mélange d'eau et d'éther:

Température.	Eau.	Mélange.	Éther.
o	mm	mm	mm
15,56	13,16	362,95	361,4
33,08	27,58	710,02	711,6

Enfin le troisième cas est celui des liquides qui se mêlent en toutes proportions; alors la diminution de la force élastique est encore plus accentuée; il résulte des expériences nombreuses faites à cet égard par Wüllner ([2]) que, pour chaque mélange déterminé, le rapport de la force élastique du mélange à la somme des forces élastiques de chacun des liquides a une valeur constante, tout au moins quand les liquides sont en proportions à peu près égales. Cette loi n'est pas rigoureusement exacte quand l'un des liquides est en proportions considérables. Voici les résultats relatifs à l'eau et à l'alcool, d'après Wüllner.

([1]) REGNAULT, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXIX; *Relation des expériences*, etc., t. II, p. 715, et *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI.

([2]) WÜLLNER, *Annales de Poggendorff*, t. CXXIX, p. 353; et *Traité de Physique*, 3e éd., t. III, p. 620.

ʟ-	FORCES ÉLASTIQUES.							
	Eau. F	Alcool. F′	1 eau, 8 alcool. F_1	1 eau, 1 alcool. F_2	1 eau, $\frac{1}{8}$ alcool. F_3	$\frac{F_1}{F+F'}$	$\frac{F_2}{F+F'}$	$\frac{F_3}{F+F'}$
5	10,32	29,75	28,00	23,90	21,00	0,699	0,597	0,520
'	17,93	49,05	46,08	39,26	35,41	0,686	0,587	0,528
i	32,27	84,10	79,25	68,76	62,00	0,681	0,591	0,533
)	54,90	137,00	130,16	116,75	103,25	0,677	0,599	0,530
5	94,31	225,00	216,78	189,86	173,98	0,677	0,595	0,545
3	151,25	354,68	342,35	300,75	277,38	0,676	0,594	0,547
0	234,12	543,10	526,25	463,55	376,45	0,677	0,595	0,541
4	360,49	824,86	800,76	705,67	642,81	0,675	0,595	0,542
7	380,63	873,81	849,07	747,73	682,41	0,677	0,596	0,544
			Moyenne.............			0,681	0,594	0,537

TENSION DE VAPEUR DES DISSOLUTIONS SALINES. — Ce sujet a été udié par Babo (1) et par Wüllner (2). Il résulte de leurs ex-riences que la tension de la vapeur dégagée par une dissolu-n saline est inférieure à la tension de vapeur de l'eau pure, température égale. La diminution d de la force élastique de vapeur d'eau est liée à la valeur normale F de cette force astique par une relation parabolique

$$d = aF \pm bF^2,$$

et b étant des constantes qui dépendent de la nature et de la ncentration de la dissolution. Pour certains sels, le chlorure sodium, le sel de Glauber, l'hydrate de soude, on a simple-ent

$$d = aF;$$

ais, pour la plupart des autres sels, le salpêtre, le sulfate de

(1) BABO, *Berichte der Freiburger naturforschenden Gesellschafft*, t. XVII
XVIII.

(2) WÜLLNER, *Annales de Poggendorff*, t. CIII, p. 129; CV, p. 85; CX, p. 564; *Traité de Physique*, 3e édition, t. III, p. 611.

potasse, etc., il est nécessaire de conserver la formule à deux termes.

Il est à remarquer que la vapeur émise est toujours de la vapeur d'eau pure.

POINT DE LIQUÉFACTION DES GAZ.

Dans le Chapitre précédent nous avons vu que l'on peut identifier les propriétés des vapeurs à celles des gaz liquéfiables: il nous reste à étudier les tensions maxima des gaz en présence du liquide qui résulte de leur condensation.

EXPÉRIENCES DE FARADAY ET DE M. REGNAULT. — Les recherches de Faraday [1] sur la liquéfaction des gaz nous fourniront de nombreuses données numériques. L'appareil qu'il employait est représenté *fig.* 69; les pressions exercées par le gaz sur le liquide étaient données par le petit manomètre à air comprimé, les températures correspondantes par le thermomètre. Voici les principaux résultats obtenus par Faraday.

TEMPÉRATURE.	PRESSIONS EN ATMOSPHÈRES.					
	Gaz oléfiant.	Acide carbonique.	Protoxyde d'azote.	Acide chlorhydrique.	Hydrogène sulfuré.	Hydrogène arséniqué.
− 87°,2	"	"	1,0	"	"	"
− 73,3	9,3	1,8	1,8	1,8	1,0	"
− 56,7	12,5	5,3	4,1	4,0	1,6	1,1
− 40,0	17,0	11,1	8,7	7,7	2,9	2,3
− 28,9	21,2	16,3	13,3	10,9	4,2	3,5
− 12,2	31,7	26,8	22,9	17,7	7,2	6,2
− 1,1	42,5	37,2	31,1	25,3	9,9	8,7
+ 4,4	"	"	"	30,7	11,8	10,0

[1] FARADAY, *Philosophical Transactions*, 1845; le Mémoire de Faraday est traduit dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 257.

TEMPÉRATURE.	PRESSIONS EN ATMOSPHÈRES.		
	Acide sulfureux.	Cyanogène.	Ammoniaque.
− 18°,0	0,7	1,2	2,5
0,0	1,5	2,4	4,4
+ 4,4	1,8	2,8	5,0
+ 32,0	4,3	6,2	11,0
+ 38,0	5,1	7,3	〃

A son tour M. Regnault ([1]) a établi que la formule

$$\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

:s forces élastiques maxima s'applique aux gaz qu'il a udiés, entre autres l'ammoniaque, l'acide sulfhydrique, ›xyde de carbone et l'acide carbonique. Ainsi toute démarca- ›n précise entre les gaz et les vapeurs se trouve effacée.

CONTINUITÉ DE L'ÉTAT LIQUIDE ET DE L'ÉTAT GAZEUX DE LA MA- ÈRE. — EXPÉRIENCES DE CAGNIARD-LATOUR. — Après avoir :connu que les gaz sont liquéfiables et possèdent toutes les ·opriétés des vapeurs, il reste à savoir si une vapeur peut ›ujours être amenée à l'état liquide par le simple accroisse- ıent de la pression qu'elle subit. Cette question a donné lieu des recherches intéressantes dont nous allons rendre compte.

Il est évident *a priori* qu'en employant une pression toujours roissante on arrivera, quelle que soit la loi de compressibilité u gaz ou de la vapeur que l'on étudie, à réduire son volume à ne fraction très-minime du volume primitif, et par conséquent rendre sa densité très-grande et comparable à celle des luides communs. Par exemple, M. Cailletet ([2]) a comprimé ir jusque vers 700^{atm}, à la température de 15°, et le gaz s'est

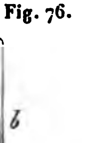
[1]) REGNAULT, *Relation des expériences*, etc., t. II, p. 535, et *Mémoires de cadémie des Sciences*, t. XXVI.

[2]) CAILLETET, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 1131.

trouvé réduit à moins de 450 fois son volume primitif : sa densité par rapport à l'eau était donc égale à 0,6 environ, et il n'est pas douteux qu'on ne puisse aller plus loin. Or, dans les expériences de ce genre, exécutées sur des gaz réputés permanents, il a toujours été impossible de manifester, pour une valeur quelconque de la pression, une diminution brusque du volume, telle que celle qui accompagne la liquéfaction d'une vapeur.

D'autre part, on se souvient (p. 49) que les recherches de Drion, confirmant l'observation de Thilorier, ont établi que les liquides surchauffés (ou, ce qui revient au même, les gaz liquéfiés) présentent un coefficient de dilatation qui atteint et parfois dépasse celui des gaz. Ainsi, dans des conditions spéciales de pression, les gaz peuvent acquérir, par une gradation continue, la densité des liquides, et les liquides la dilatation des gaz. Ne pourrait-il exister entre un liquide et sa vapeur une série continue d'intermédiaires, par lesquels le changement d'état s'effectuerait, sans transition brusque, d'un corps évidemment liquide à un corps certainement gazeux? C'est ce qui paraît aujourd'hui bien établi par les expériences suivantes.

Fig. 76.



Cagniard-Latour (¹) employait, dès 1822, un tube recourbé *ab* (*fig.* 76) fermé à ses deux extrémités et renfermant du mercure. La branche étroite *b*, qui est divisée en parties d'égale capacité, contient de l'air et constitue un véritable manomètre à air comprimé ; la branche large *a*, divisée aussi, contient, au-dessus du mercure, une certaine quantité du liquide qu'on étudie.

On plonge la branche *a* dans un bain-marie à température convenable. Dès que la force élastique maximum de la vapeur est supérieure à celle de l'air en *b*, le liquide émet des vapeurs, et le mercure est refoulé dans la branche *b* jusqu'à ce que la pression de l'air ait acquis une valeur suffisante. En continuant

(¹) Cagniard-Latour, *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. XXI, p. 127 et 178, et t. XXII, p. 410.

· la branche *a*, l'espace occupé par la vapeur au-dessus ; augmente; mais bientôt toute trace de démarcation x couches fluides différentes, le liquide et sa vapeur, et la branche *a* ne contient plus qu'un fluide homo- liquide a éprouvé une vaporisation totale, dans un cessivement restreint, compris entre 2 et 5 fois son rimitif. A ce moment on connaît la température du ; manomètre donne une valeur approchée de la pres- :i les résultats obtenus par Cagniard-Latour.

IDE.	TEMPÉRATURE de volatilisation complète.	PRESSION correspondante en atmosphères.	RAPPORT du volume de la vapeur à celui du liquide.
....	175°	38atm	$\frac{20}{7}$
....	248	119	3
carbone.	258	71	$\frac{4}{2}$
....	Fusion du zinc.	Indéterminée.	4

[1]) a fait des observations analogues sur l'éther chlor- et l'acide sulfureux liquide.

périences de Cagniard-Latour et de Drion semblent)lir qu'à une température suffisamment élevée toute n entre un liquide et sa vapeur disparaît, et que de la pression seule est impuissant pour produire à npérature quelque chose d'analogue à ce que nous la *liquéfaction d'une vapeur*. Mais ces expériences »re complexes, et le phénomène a été analysé d'une plus nette par M. Andrews. Ce physicien s'est atta- dier la compressibilité de l'acide carbonique sous de es pressions et à une série de températures bien ées.

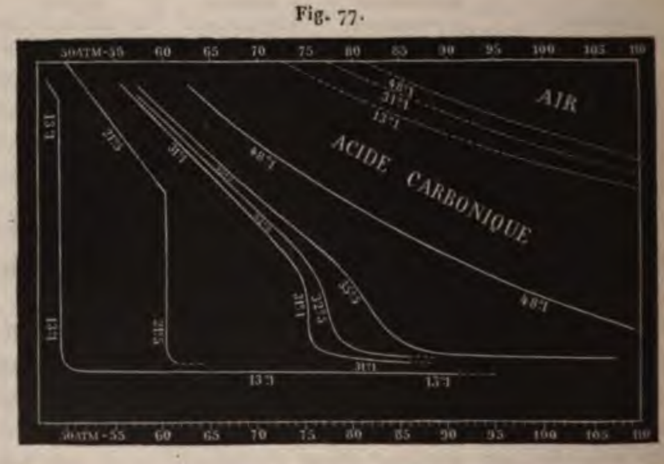
NCES D'ANDREWS ([2]). — Il introduisait le gaz à étudier .ube formé de trois parties : la première avait $1^{mm},25$

, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LVI, p. 5.
:ws, *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XXI, p. 208, et *al Transactions*, p. 11; 1869.

de diamètre, la seconde $2^{mm},50$, la troisième était capillaire. Après avoir fait passer pendant un temps convenable un courant continu de gaz, il fermait à la lampe l'extrémité capillaire, puis il introduisait par l'autre extrémité un index de mercure qui devait servir d'indicateur. L'appareil était alors mis en communication avec une machine de compression. La pression était évaluée par la marche de l'index de mercure dans un tube semblable au premier, mais rempli d'air atmosphérique.

Voici les résultats que l'acide carbonique fournit à M. Andrews. La température étant $13^{\circ},1$, si la pression augmente, le

Fig. 77.



volume diminue ; sous la pression de $48^{atm},89$, la liquéfaction commence. On observe alors une brusque diminution de volume, comme l'indique la *fig.* 77 ; puis, la pression continuant à augmenter, le liquide se comprime, d'abord beaucoup plus que les liquides ordinaires, mais sa compressibilité diminue avec la pression. A $21^{\circ},5$ la liquéfaction ne commence qu'à 61^{atm}, et la chute de volume est moins grande ; dans ces deux cas, la ligne de démarcation entre le gaz et le liquide est parfaitement nette. Mais, si l'on élève la température jusqu'à $31^{\circ},1$, on voit, à mesure que la pression augmente, la surface de séparation devenir indécise, perdre sa courbure, puis disparaître complétement ; la capacité de l'appareil est alors remplie

un fluide homogène qui manifeste, lorsqu'on diminue brusment la pression ou qu'on abaisse légèrement la tempére, des apparences de stries mobiles, ondoyant au travers a masse tout entière. Au-dessus de 31°,1, par exemple, °,5 et à 35°,5, la chute de volume diminue encore et se non plus d'une manière brusque, mais graduellement, à ure que l'on fait croître la pression; enfin à 48°,1 elle a plétement disparu : la courbe présente alors la même ne que celles que l'on a représentées en lignes ponctuées ui se rapportent à l'air atmosphérique; mais la contraction beaucoup plus grande qu'elle ne l'aurait été si la loi de iotte s'était trouvée applicable à cette température.

n peut se demander quel est l'état de l'acide carbonique qu'il passe, à des températures supérieures à la *tempéra- critique* 31°,1, du volume correspondant à l'état gazeux volume caractéristique de l'état liquide. Si l'expérience se it à 100°, lorsque toute trace de chute a disparu, nous rédrions, selon toute apparence, que ce corps conserve son gazeux à toute pression; tandis qu'à des températures vois de 0° nous sommes conduits, par le fait de la grande chute volume, à admettre que la liquéfaction a lieu réellement.

n réalité, ces expériences montrent que l'état de gaz paret l'état liquide ne sont que les formes extrêmes d'une ière d'être plus générale de la matière, et qu'on peut pasde l'une à l'autre par une suite de gradations insensibles, une longue série de changements physiques continus. ude ultérieure des quantités de chaleur absorbées dans le nomène de la vaporisation nous permettra de préciser ene davantage nos idées à cet égard (1).

es propriétés que nous venons de décrire ne sont pas spées à l'acide carbonique : elles se retrouvent en général dans es les substances que l'on peut obtenir sous les deux états ide et gazeux. Le protoxyde d'azote, l'acide chlorhydrique, moniaque, l'éther et le sulfure de carbone ont tous maité, sous des pressions et des températures déterminées,

---

Voir dans la IIe Partie de la *Chaleur*, au chapitre des *Chaleurs latentes porisation*.

des points critiques qui se trouvent, pour quelques-uns de ces corps, au-dessus de 100°.

Remarquons, en terminant, que, jusqu'ici, la distinction entre un gaz et une vapeur n'est basée que sur cette insignifiante condition, à savoir si le point d'ébullition du liquide, sous la pression atmosphérique, est placé au-dessous ou au-dessus de la température ordinaire. Le point critique pourrait nous fournir un critérium pour distinguer un gaz d'une vapeur si l'on croyait important de maintenir cette distinction. Un vapeur ne peut exister au contact du liquide générateur que lorsque la température est au-dessous du point critique; au-dessus de ce point, il n'y a ni liquide ni vapeur, mais un gaz. D'après cette définition, une vapeur peut se liquéfier sous l'action de la pression seule, tandis qu'un gaz, dans les mêmes circonstances, ne peut donner naissance à un liquide caracté-risé par une surface de séparation bien nette. Ainsi l'acide carbonique serait une vapeur au-dessous de 31°,1 et un gaz au-dessus de cette température; l'éther serait une vapeur au-dessous de 175° et un gaz au-dessus.

CHAPITRE X.

MÉLANGE DES GAZ ET DES VAPEURS. HYGROMÉTRIE.

oration dans une atmosphère limitée. — Mesure de la tension de la ɔeur. — Mesure du poids de vapeur formée. — Mélange des gaz et ; vapeurs.
ométrie. — Son but. — Hygromètre de Saussure. — Méthode chi- que. — Hygromètres à condensation. — Hygromètre de Daniell. — gromètre de M. Regnault.

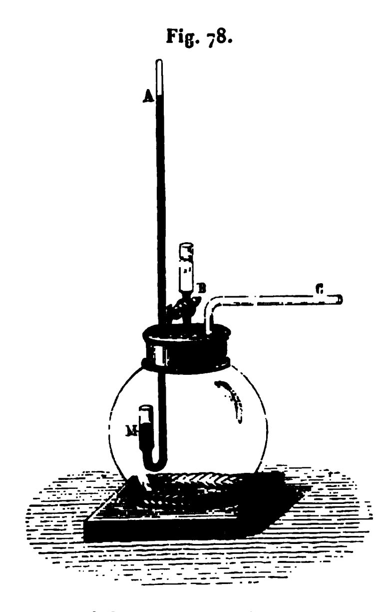
'APORATION DANS UNE ATMOSPHÈRE LIMITÉE : 1° *Mesure de la ion maximum.* — Nous venons d'étudier la production des ɔurs dans un espace vide ; il faut maintenant chercher les de leur formation dans une enceinte contenant des gaz.
est encore à Dalton (1) qu'on doit les premières expériences :ises qui aient été faites sur ce sujet. Il prenait un ballon de e (*fig.* 78) qui communiquait à l'extérieur par un entonnoir binet B, qui était en relation avec une machine pneumatique un tube C et qui contenait la cuvette M d'un baromètre AM 'une des branches d'un manomètre à air libre. Si l'on fait le dans cet appareil, qu'on y laisse ensuite tomber par le ro- :t B quelques gouttes d'un liquide quelconque, ce liquide 'e immédiatement en ébullition, et la vapeur atteint instan- ément sa tension maximum. Dans ces conditions, l'expé- ce ne diffère point de celles que nous avons exécutées s le vide barométrique; mais on la recommence ensuite, en sant de l'air dans le ballon, à des pressions plus ou moins ıdes et à des températures qu'on élève plus ou moins

---

(1) DALTON, *Annales de Gilbert*, t. XV, p. 21.

en plongeant l'appareil dans l'eau chaude. On voit alors que l pression augmente après l'introduction du liquide, non plu rapidement comme dans l vide, mais avec une lenteu d'autant plus grande que l quantité d'air est plus considérable. A cette différence près, tout se passe comme dans le vide, le liquide s'évapore peu à peu, la pression augmente, et l'on mesure cette augmentation. Dalton a trouvé qu'elle est, dans tous les cas, rigoureusement égale à la tension maximum de la vapeur qui se produit dans le vide à la même température. Il en a conclu qu'à la rapidité près la vapeur se forme dans les gaz comme dans le vide, et qu'elle y prend sa tension maximum, qui s'ajoute à la pression du gaz.

Fig. 78.



Depuis Dalton, cette loi générale a été confirmée par Gay-Lussac ([1]), qui la vérifiait au moyen d'un appareil plus simple (*fig.* 79) : AB et CD sont les deux branches d'un manomètre à air libre ; la première est fermée en haut par une douille à robinet F qui est en fer. On peut visser sur elle un entonnoir muni d'un second robinet G dont la clef n'est pas percée ; elle est seulement creusée d'une capsule que l'on voit à part sur la figure, qui s'emplit de liquide dans l'entonnoir quand on la tourne vers le haut en O, et qui verse ce liquide dans AB si on la dirige vers le bas en O'.

Quand on veut faire une expérience, on sèche l'appareil par un courant d'air, on le remplit de mercure chaud, puis on introduit un gaz bien sec dans l'intérieur en mettant la partie supérieure F en communication avec le réservoir de ce gaz et

([1]) Voir *Traité de Physique* de Biot, t. Ier.

it écouler du mercure par le robinet inférieur E. On n mesure la pression en notant la différence des ni- le volume en observant la di ɔù s'arrête le mercure; puis, sé le robinet à capsule G, on trer plusieurs gouttes de li- ntérieur. Aussitôt le mercure ns AB et monte dans CD, et uoiqu'il y ait un excès de li- pression devient stationnaire. ela est, on ramène le niveau N, en versant du mercure par reprend le volume et la pres- avait primitivement, et l'élé- ι niveau dans CD représente tation de pression. Comme iay-Lussac trouva que cette ition est égale à la force élas- la vapeur du même liquide serve dans le vide à la même ıre.

Fig. 79.



xpériences suffisaient pour mlt la loi comme une ap- on; mais elles ne furent ni mbreuses ni assez suivies ıontrer qu'elle est rigoureusement vraie. On peut *priori*, douter de son exactitude absolue; car, si l'on ıns un vase plusieurs liquides différents, leurs ten- raient toutes s'ajouter et produire une pression totale ent croissante si leur nombre augmentait indéfini- mme cela n'est pas, il est probable que, même avec quide, la loi n'est qu'approximative.

ɔn assurer, M. Regnault [1] fit de nouvelles expériences plus complètes. Il se servit encore de l'appareil dé- ıge 208 et représenté dans les *fig.* 71 et 72. Après avoir préalablement la force élastique de la vapeur d'eau

---

[1] :LT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 129.

dans le vide presque complet, entre les températures de zéro de 40°, il recommença les mêmes mesures et de la mêı manière, en laissant de l'air dans l'appareil ou en y introduisa de l'azote. Il construisit ainsi une Table des forces élastiqu maxima que la vapeur prend dans les gaz, et il la compara celle qui résultait de ses expériences dans le vide. Voici que ques-uns des résultats de M. Regnault :

TEMPÉRATURE.	TENSIONS DANS L'AIR. Dans le gaz.	TENSIONS DANS L'AIR. Dans le vide.	DIFFÉRENCE.
°	mm	mm	
0,00	4,47	4,60	— 0,13
15,00	12,38	12,70	— 0,32
21,07	18,28	18,58	— 0,30
24,69	22,73	23,13	— 0,40
31,00	32,97	33,41	— 0,44
35,97	43,39	44,13	— 0,74
38,00	48,70	49,30	— 0,60
	TENSIONS DANS L'AZOTE.		
0,00	4,31	4,60	— 0,29
16,49	13,29	13,96	— 0,67
21,46	18,61	19,03	— 0,42
25,50	23,71	24,27	— 0,56
32,50	35,92	36,38	— 0,46
37,74	47,80	48,63	— 0,83
39,81	53,72	54,36	— 0,64

On voit par là que les tensions dans les gaz, bien que trè sensiblement égales aux tensions observées dans le vide, son cependant toujours un peu plus faibles ; et, comme dans l vide et dans les gaz les mesures se faisaient avec le mêm appareil, ce n'est pas à une erreur constante de l'instrumen qu'il faut attribuer ces écarts. M. Regnault craignit d'abor que le mercure ne fût attaqué par l'air : c'est pour cela qu recommença ses expériences dans l'azote ; mais, les mêm différences se montrant, il est incontestable que la tensi n'est pas tout à fait aussi grande dans les gaz que dans le vid

Toutefois M. Regnault ne pense pas que ses expériences in-ment la loi de Dalton. Il attribue plutôt les résultats observés 'influence perturbatrice des parois, lesquelles condensent une ès-grande quantité de vapeur à leur surface ; de telle sorte ue l'équilibre n'est pour ainsi dire jamais atteint, à cause de lenteur de l'évaporation.

Cette explication si naturelle a été confirmée par les expé-ences récentes de M. Herwig ([1]). Pour établir l'influence des rois, ce physicien a introduit dans un espace vide d'air une antité de liquide assez faible pour que la vapeur ne puisse quérir sa tension maximum, et diminué ensuite l'espace fert à la vapeur jusqu'à produire un commencement de con-nsation. Avec certains liquides, tels que l'alcool ou le sulfure carbone, la pression maximum se trouve alors atteinte ; mais ec d'autres, l'eau et l'éther par exemple, la pression continue augmenter après que le premier dépôt de rosée est apparu, and on diminue encore la capacité du vase. Cet effet est ême d'autant plus marqué que la température est plus basse, mme on le voit par le tableau suivant :

TEMPÉRATURE, 40°.		TEMPÉRATURE, 69°, 8.		TEMPÉRATURE, 95°.	
Volume de la vapeur.	Tension.	Volume de la vapeur.	Tension.	Volume de la vapeur.	Tension.
88,76	48,27	83,2	229,35	48,48	629,16
41,03	53,34	48,0	230,19	28,93	629,59
9,91	54,90	17,4	230,17		

M. Regnault a calculé de $\frac{1}{10}$ en $\frac{1}{10}$ de degré une Table s forces élastiques maxima de la vapeur d'eau, observées ır lui soit dans le vide, soit dans l'air, et entre les limites de mpérature de l'atmosphère (*Annales de Chimie et de Phy-que*, t. XV, p. 138). Nous extrayons de cette Table les

[1]) HERWIG, *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVII, p. 592.

nombres suivants, pris de $\frac{1}{2}$ degré en $\frac{1}{2}$ degré ; ils nous serviront bientôt pour l'hygrométrie. Quand on voudra trouver la force élastique pour une température comprise entre deux termes consécutifs de cette Table, on pourra, sans erreur sensible, admettre qu'elle croît proportionnellement à la différence des températures.

Table des tensions de la vapeur d'eau dans le vide ou dans les gaz.

o	mm	o	mm	o	mm	o	mm
—10,0	2,078	+ 0,0	4,600	+10,0	9,165	+20,0	17,391
9,5	2,168	0,5	4,767	10,5	9.474	20,5	17,935
9,0	2,261	1,0	4,940	11,0	9,792	21,0	18,495
8,5	2,356	1,5	5,118	11,5	10,120	21,5	19,069
8,0	2,456	2,0	5,302	12,0	10,457	22,0	19,659
7,5	2,561	2,5	5,491	12,5	10,804	22,5	20,265
7,0	2,666	3,0	5,687	13,0	11,162	23,0	20,888
6,5	2,776	3,5	5,889	13,5	11,530	23,5	21,528
6,0	2,890	4,0	6,097	14,0	11,908	24,0	22,184
5,5	3.010	4,5	6,313	14,5	12,298	24,5	22,858
5,0	3,131	5,0	6,534	15,0	12,699	25,0	23,550
4,5	3,257	5,5	6,763	15,5	13,112	25,5	24,261
4,0	3.387	6,0	6,998	16,0	13,536	26,0	24.988
3,5	3,522	6,5	7,242	16,5	13,972	26,5	25.738
3,0	3,663	7,0	7,492	17,0	14,421	27,0	26,505
2,5	3,807	7.5	7,751	17,5	14,882	27,5	27,294
2,0	3,955	8,0	8,017	18,0	15,357	28,0	28,101
1,5	4,109	8,5	8,291	18,5	15,845	28,5	28,931
1,0	4,267	9,0	8,574	19,0	16,346	29,0	29.782
0,5	4.430	9,5	8,865	19,5	16.861	29,5	30,654
"	"	"	"	"	"	30,0	31,548

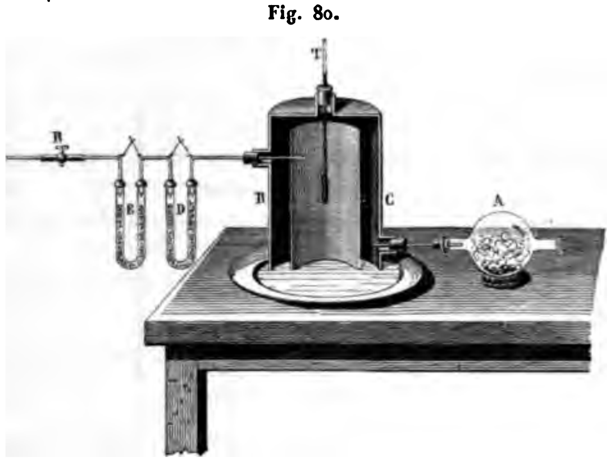
2° *Mesure du poids de la vapeur formée.* — Dans tout ce qui précède, nous n'avons fait rien autre chose que de mesurer l'augmentation de pression qui survient dans un gaz quand on y met un liquide qui s'y vaporise. En voyant que cette augmentation est précisément égale à la tension maximum de la vapeur, Dalton a admis qu'il se forme une quantité de cette vapeur absolument égale à celle qui prendrait naissance dans le même espace s'il était vide, et qu'elle se mêle purement et

nplement au gaz sans aucune condensation, en ajoutant sa ession à la sienne. Ce raisonnement est incomplet.

Il ne suffit pas d'avoir constaté que l'augmentation de pres- on produite par l'évaporation dans un gaz est égale à la ten- on maximum de la vapeur dans le vide, il faut encore comparer s poids de la quantité de vapeur qui sature un espace donné, it quand il est vide, soit quand il contient un gaz : c'est ce i'a fait M. Regnault ([1]) de la manière suivante.

Un courant d'air, déterminé par l'aspiration d'un flacon qui vide, traverse d'abord un ballon A rempli d'éponges mouil- s (*fig.* 80); il arrive ensuite sous une cloche BC; il filtre à

Fig. 80.



ivers un manchon de toile métallique que l'on a couvert de ges mouillés, et, saturé par ces contacts multipliés avec au, il s'échappe à travers le conduit BDER. Il traverse plu- urs tubes à dessiccation, dépose son humidité dans le pre- ier, arrive dans l'aspirateur M qu'il remplit, et là il se sature nouveau.

Soit π le poids de la vapeur qui est condensée en D. Le lume V de l'air qui a traversé le tube D est égal à celui de

---

([1]) REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 129.

l'eau qui s'est écoulée du flacon M, volume qu'on a mesuré à l'avance.

Si l'espace V était vide, la tension de la vapeur qui le saturerait serait égale à la tension maximum F, son poids serait π_1, et en désignant par ρ la densité de la vapeur, qui est, pour l'eau, égale à 0,622, on aurait

$$\pi_1 = V\rho \frac{1^{gr},293}{(1+at)} \frac{F}{760}.$$

Or, en comparant ce poids calculé π_1 au poids π, expérimentalement trouvé, qui exprime le poids de vapeur saturant le même espace plein de gaz, M. Regnault a trouvé que $\pi_1 = \pi$.

Voici quelques résultats de M. Regnault :

TEMPÉRATURE.	POIDS π observé.	POIDS π calculé.	DIFFÉRENCE.
0,00°	0,273	0,273	0,000
5,85	0,424	0,424	0,000
12,88	0,653	0,660	— 0,007
14,65	0,731	0,736	— 0,005
20,57	1,010	1,013	— 0,003
25,11	1,315	1,328	— 0,013

On voit par là qu'un liquide produit, dans un espace donné qui contient un gaz, une quantité de vapeur dont le poids et la tension sont les mêmes que si cet espace était vide; en d'autres termes, que la vapeur se forme dans les gaz comme dans le vide, et que sa force élastique maximum s'ajoute à celle du gaz.

LOI DE MARIOTTE APPLIQUÉE AU MÉLANGE DES GAZ ET DES VAPEURS. — Nous avons admis que les vapeurs non saturées suivent sensiblement la loi de Mariotte et se dilatent avec le coefficient 0,00366. Dès lors, quand on changera la tempéra-

re, la pression et le volume d'une masse donnée de vapeur, n aura les relations

$$\frac{vf}{1+\alpha t} = \frac{v'f'}{1+\alpha t'}, \quad f' = \frac{v}{v'}\frac{1+\alpha t'}{1+\alpha t}f.$$

Toutefois cette formule n'est applicable que dans les cas où a valeur calculée de f' est inférieure ou égale à la tension maximum de la vapeur à la température t'; si la formule donait une valeur plus grande, cela indiquerait que le point de aturation a été dépassé et qu'une portion de la vapeur s'est ondensée en prenant la température t' et le volume v'. Jusqu'à ette limite, la vapeur est un véritable gaz; par conséquent, on la mélange avec un gaz permanent qui suit la même loi e compressibilité et de dilatabilité, il est probable : 1° que la rce élastique totale H est égale à la somme des tensions f H $-f$ de la vapeur et du gaz; 2° que la tension H $-f$ suivra ujours la loi des gaz; 3° que les pressions f et H suivront issi ces mêmes lois tant que f ne dépassera pas la force élasique maximum de la vapeur. Soient v, H, t, f les données ans un premier état du mélange, v', H', t', f' les mêmes uantités dans un deuxième état; on aura pour l'air seul

$$\frac{v(H-f)}{1+\alpha t} = \frac{v'(H'-f')}{1+\alpha t'}, \quad f' = H' - \frac{v}{v'}\frac{1+\alpha t'}{1+\alpha t}(H-f).$$

l peut arriver que f' soit plus petit que la tension maximum de a vapeur à t', ou bien qu'elle lui soit égale : dans ces deux cas f' fera connaître la véritable valeur de la tension de la vapeur; mais, quand on trouvera pour f' un nombre qui dépasse la tension maximum, cela voudra dire que le mélange n'a pu subsister et qu'une portion de vapeur a été condensée. Ces formules permettent de résoudre un grand nombre de problèmes sur les vapeurs ou sur les mélanges de gaz et de vapeur.

Toutefois il serait inexact d'appliquer la loi du mélange des az et des vapeurs au cas des pressions excessives pour lesquelles la loi de Mariotte ne représente plus rien. Ainsi M. An-

drews (¹) a trouvé que l'acide carbonique se liquéfie à la température de 6°,7, sous la pression de 42^atm,5, quand il est pur, tandis qu'un mélange de 3 volumes d'acide carbonique et de 4 d'azote a pu être soumis à une pression de 283^atm,9 qui a réduit le volume du mélange à $\frac{1}{378}$ de son volume primitif, sans qu'on soit parvenu à liquéfier l'acide carbonique. On peut même dire, d'après l'auteur, qu'un tel mélange ne se liquéfiera jamais, tant que la température n'aura pas été abaissée à — 20°. Il suffit d'un dixième d'air ou d'azote pour abaisser de plusieurs degrés le point critique (²) relatif à l'acide carbonique.

HYGROMÉTRIE.

BUT DE L'HYGROMÉTRIE. — L'atmosphère terrestre, qui est toujours en contact avec l'eau par des surfaces considérables, contient évidemment des quantités de vapeur variables avec les temps et les lieux : c'est cette vapeur, transportée par les vents, qui détermine les météores aqueux, tels que la pluie, les brouillards, la neige. Nous n'étudierons pas ces phénomènes, qui sont du domaine spécial de la Météorologie; mais nous allons montrer comment on peut mesurer à chaque instant la quantité d'humidité que l'air renferme : c'est le but de l'Hygrométrie.

On peut considérer le problème de l'Hygrométrie à trois points de vue différents :

1° On peut se proposer de trouver quelle est, à un moment donné, la force élastique f de la vapeur dans l'air.

2° On peut chercher quel est le poids ϖ de la vapeur contenue dans v^{lit} d'air atmosphérique; ce poids ϖ est représenté par la formule suivante :

$$\varpi = \frac{v\,(1^{\text{gr}},293)\,0,622}{(1+\alpha t)\,760}f = \frac{v\,(0^{\text{gr}},81)}{(1+\alpha t)\,760}f.$$

Il est évident que cette dernière recherche revient à la pre-

(¹) ANDREWS, *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. VIII, p. 555.
(²) *Voir* p. 237.

ière; car, si l'on connaît f, on pourra calculer ϖ; et récipro-uement, si l'on a mesuré ϖ, on trouvera f par la formule récédente.

3° L'air étant plus ou moins humide, suivant qu'il est plus u moins rapproché de son point de saturation, ou suivant que a force élastique f de la vapeur qu'il contient est plus ou oins près d'être égale à la tension maximum F, on peut se roposer de déterminer le rapport $\frac{f}{F}$; ce sera une fraction 'autant plus petite que l'air sera plus sec, et d'autant plus pprochée de l'unité que l'air sera plus humide; sa valeur eut être prise comme mesure de l'*état hygrométrique* ou de *fraction de saturation* de l'air.

Si l'air était saturé, le poids Π de vapeur contenu dans un lume v à $t°$ serait

$$\Pi = \frac{v\,(0^{gr},81)\,F}{(1+\alpha t)\,760},$$

l'on a, en divisant π par Π,

$$\Pi = \frac{f}{F}.$$

état hygrométrique représente donc à la fois les rapports et $\frac{\pi}{\Pi}$. Il est égal au quotient de la force élastique existant ns l'air par la tension maximum, ou bien au quotient du poids vapeur contenu dans un volume v par le poids qui s'y trou-rait si l'air était saturé.

On voit maintenant que, F étant donné à toutes les tempé-tures par les Tables de tensions de la vapeur d'eau, on pourra lculer $\frac{F}{f}$ si l'on a mesuré f ou π, comme aussi l'on pourra tenir la valeur de f et de π si l'on a déterminé $\frac{f}{F}$.

En résumé, toutes les questions que l'on peut se proposer ns l'Hygrométrie pourront être résolues si l'on a déterminé périmentalement, ou la force élastique de la vapeur f con-nue dans l'air, ou le poids π de vapeur contenu dans un vo-

lume v, ou enfin le rapport $\frac{\pi}{\text{H}} = \frac{f}{\text{F}}$, c'est-à-dire l'état hygrométrique; dans les diverses méthodes expérimentales on mesure l'une quelconque de ces trois quantités f, π, $\frac{f}{\text{F}}$; nous suivrons dans notre exposition l'ordre historique des découvertes.

HYGROMÈTRE DE SAUSSURE (¹). — Il y a, comme tout le monde le sait, des substances que l'on nomme *hygrométriques*, parce qu'elles absorbent dans l'air l'humidité qui s'y trouve. Presque toutes les matières animales ou végétales séchées possèdent cette propriété, et l'observation prouve en outre qu'elles augmentent de volume toutes les fois qu'elles se chargent d'eau. Ainsi le bois, les fanons de baleine, les cordes à boyau, se gonflent perpendiculairement au sens de leurs fibres et les cheveux, que l'on peut considérer comme étant formés par une suite de cônes emboîtés, s'allongent ou se raccourcissent suivant qu'ils sont placés dans l'air humide ou sec. D'ailleurs, ces corps ne se dilatent pas sensiblement par l'effet de la chaleur, et, puisque leurs changements de volume sont exclusivement produits par l'humidité de l'air, ils peuvent servir à la mesurer. Ayant reconnu cette propriété, de Saussure construisit de la manière suivante le premier hygromètre précis qui fut imaginé.

On prend une mèche de cheveux longs, lisses et soyeux, qui doivent être coupés sur une tête vivante et saine. Comme ils sont toujours revêtus d'une couche huileuse qui les préserverait de l'action de l'humidité, on commence par les dégraisser. A cet effet, on les coud dans une enveloppe de toile; on les fait bouillir pendant trente minutes dans une lessive contenant $\frac{1}{10}$ de carbonate de soude, et on les laisse refroidir en les maintenant dans la dissolution. Cette opération suffit pour les rendre propres à l'usage auquel on les destine. Si on la prolongeait davantage, on les altérerait.

Il faut ensuite choisir un de ces cheveux, le fixer par une de

(¹) DE SAUSSURE (Horace-Bénédict), *Essai sur l'Hygrométrie*, p. 1. Neuchâtel, 1783.

a partie supérieure A (*fig.* 81) d'un support
· sur une poulie C et terminer par un poids P
fort pour le tendre, et
'allonger; de Saussure
0gr,2. La poulie porte
ıarcourt un limbe mé-
ıcera tout à l'heure la
pareil, et qui, étant en-
ouvements du cheveu,
ons de l'état hygromé-
quand il pleut et des-
st sec.

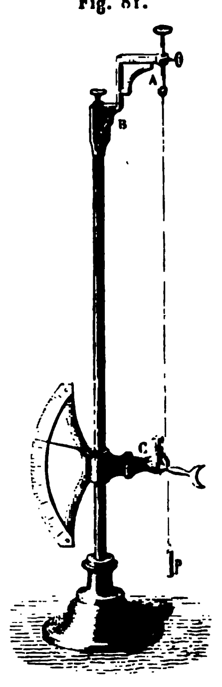


Fig. 81.

lentiquement tous les
les couvre avec une
que l'on dessèche d'a-
sant une plaque de tôle
iis fondu de carbonate
it l'appareil se fixer en
e qui indique la séche-
que l'on marque zéro.
ace la cloche sur une
au; l'air se sature, le
et l'aiguille s'arrête à
ı qui correspond à l'hu-
n y marque 100°. Enfin on divise en 100 par-
alle compris entre les deux points fixes.
intenant dans l'air, cet instrument indique
iidité variables : c'est un hygroscope, mais il
les problèmes que nous avons proposés pré-
aussure le sentit, et il commença des expé-
cher quel est l'état hygrométrique qui corres-
egré de la division empirique précédente.
uestion fut reprise par Dulong ([1]), Gay-Lus-
([3]); mais ce n'est qu'après les expériences

ysique de Biot, t. II, p. 207.
Physique de Biot, t. II, p. 199.
s de Chimie et de Physique, 2e série, t. XLIII, p. 39.

de M. Regnault (¹) que l'on connut complétement toutes les circonstances qui influent sur l'hygromètre. Ces expériences sont les seules que nous rapporterons.

M. Regnault commença par préparer des solutions titrées d'acide sulfurique; elles avaient les compositions suivantes:

$$SO^3 + 2HO,\quad SO^3 + 3HO,\quad \ldots,\quad SO^3 + 10HO,$$
$$SO^3 + 12HO,\quad SO^3 + 18HO.$$

Il introduisit ensuite une petite quantité de ces diverses dissolutions dans le baromètre à vapeur de l'appareil représenté (*fig.* 71, p. 208). Comme on le pense bien, les forces élastiques de la vapeur produite furent d'autant moindres que la solution était plus concentrée; M. Regnault les mesura, et, opérant absolument comme il l'avait fait précédemment pour l'eau pure, il dressa les Tables de ces forces élastiques entre les températures de 5° et 35°. Ces Tables se trouvent dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XV, p. 179; nous y renverrons le lecteur.

Après ces recherches préliminaires, on verse au fond d'un grand bocal en verre une couche peu épaisse de l'une des solutions précédentes; on suspend au-dessus l'hygromètre et un thermomètre, et, après avoir fermé le vase par un plateau de verre rodé, on attend que l'hygromètre s'arrête à une division fixe du limbe. Soient a cette division et t la température. On cherche dans les tables les tensions f et F données à $t°$ par la solution et par l'eau pure, et le quotient $\frac{f}{F}$ exprime l'état hygrométrique qui correspond à la division a marquée sur l'échelle de Saussure. On répète ensuite la même opération avec toutes les solutions préparées, ce qui donne autant de points de correspondance que l'on a fait d'épreuves. Par interpolation, on dresse enfin une Table qui fera connaître les états hygrométriques pour chaque degré du limbe divisé.

M. Regnault dressa cette Table de correspondance pour plu-

(¹) REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XV, p. 141 et suivantes.

urs hygromètres qu'il plongeait à la fois dans le même bocal. avaient été préparés, les uns avec les mêmes cheveux lavés ns la même lessive, les autres avec des cheveux très-différents par leur origine, leur finesse et leur couleur, que l'on ait dégraissés ensemble ou séparément; quelques autres ne fféraient que par leur poids tenseur, et enfin l'un d'eux, qui ait très-ancien, avait été construit à Genève par un artiste ommé Paul, contemporain de Saussure. Cette comparaison appareils si divers fit voir qu'ils ne sont point identiques, omme on l'avait supposé sans preuve; toutes les circonstances qui établissent une différence entre les cheveux qu'on nploie font changer la Table de correspondance qui leur nvient. Les résultats qui suivent mettent ce fait hors de ute contestation.

$\frac{f}{F}$	1er hygromètre.	2e hygromètre.	3e hygromètre.
0,000	0,0	0,0	0,0
0,021	2,4	2,6	4,6
0,092	14,2	14,5	19,3
0,189	35,5	36,3	40,0
0,356	58,5	59,9	61,3
0,541	76,8	77,6	78,0
0,671	87,3	87,7	86,7
0,778	93,4	93,2	91,3
1,000	100,0	100,0	100,0

On ne peut donc plus songer à construire une Table de graduation unique applicable à tous les hygromètres, comme avaient essayé Dulong, Gay-Lussac et Melloni; il faut, au contraire, après avoir adapté à chaque appareil la division arbitraire de Saussure, le graduer spécialement en suivant la méthode de M. Regnault. Cette obligation enlève à l'hygromètre oute sa simplicité, et même, quand on y a satisfait, toute incertitude n'a pas disparu; car nous ne savons pas si la Table onstruite pour une température donnée resterait exacte à 'autres degrés du thermomètre. Il est, au contraire, trèsrobable que, f et F changeant tous deux, les allongements du heveu ne resteront pas rigoureusement égaux quand l'état ygrométrique $\frac{f}{F}$ demeurera constant, et qu'il faudrait avoir

pour chaque température une Table spéciale. M. Regnault avait commencé des expériences pour étudier cette influence de la température; mais un accident survenu à l'appareil qu'il employait ne lui a pas permis de les terminer. En résumé, l'hygromètre de Saussure est un instrument fort incomplet. Tel que le construisait son inventeur, il ne donnait que des indications empiriques; et, si l'on veut le graduer rationnellement, il faut exécuter pour chaque instrument une série d'expériences longues et délicates. Il faudrait même les répéter de temps en temps pour être certain qu'un appareil si altérable et si fragile ne se transforme pas. Enfin on manque de données pour savoir si la graduation peut être appliquée à toutes les températures.

MÉTHODE CHIMIQUE. — M. Brunner [1] a imaginé de déterminer directement par une véritable analyse chimique le poids d'eau renfermé dans un volume déterminé v d'air. Cette méthode, qui ne laisse rien à désirer sous le rapport de l'exactitude, se pratique de la manière suivante :

Un tube de caoutchouc fixé en A (*fig.* 82) va chercher l'air dans l'atmosphère au point que l'on veut étudier, et un aspirateur plein d'eau, qui s'écoule lentement, provoque un courant d'air qui traverse trois tubes pleins de ponce sulfurique. Le gaz dépose la presque totalité de sa vapeur dans le premier tube et achève de se dessécher dans le second; le troisième est destiné à empêcher l'humidité de l'aspirateur de revenir en sens inverse du courant gazeux, pour se fixer sur la pierre ponce des premiers tubes. On a pesé ceux-ci avant l'opération, on les pèse de nouveau quand elle est terminée, et l'augmentation qu'ils ont éprouvée est le poids de la vapeur. On a

$$(1)\qquad \pi = \frac{v\,(0^{gr},81)\,x}{(1+\alpha t)\,760};$$

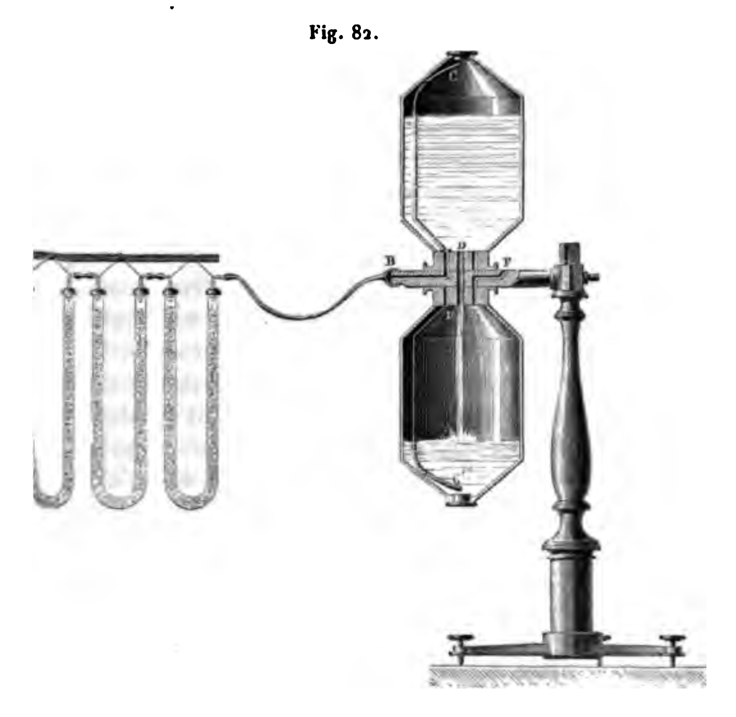
x est la force élastique de la vapeur contenue dans l'air, t est

(1) BRUNNER, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. III, p. 305 : *Description de quelques procédés pour l'analyse de l'atmosphère.*

mpérature moyenne pendant l'opération, v est le volume écoulé exprimé en litres.

our déterminer ce volume v, il faut avoir préalablement gé l'aspirateur. Soit v_0 sa capacité à zéro; elle devient $1 + kt')$ à la fin de l'expérience, quand la température est t'; contient un volume d'air égal, qui est à la pression H' de

Fig. 82.



nosphère, qui est saturé d'humidité, puisqu'il est en con- avec l'eau, et qui renferme de l'air sec à la pression $H' - F'$. olume de cet air sec serait, sous la pression 760^{mm} et à la pérature zéro,

$$\frac{v_0(1+kt')(H'-F')}{(1+\alpha t')760}.$$

l'air sec qui a traversé les tubes; mais, pendant l'expé- e, il était à une température moyenne t, et, comme il con-

tenait de la vapeur à une tension x, il avait une pression $(H - x)$, H représentant la pression moyenne pendant l'opération. Son volume v était donc

$$v = v_0(1 + kt')\frac{H' - F'}{H - x}\frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'}.$$

On peut maintenant remplacer v par sa valeur dans l'équation (1) et calculer x.

Les aspirateurs que l'on emploie aujourd'hui permettent de continuer l'opération pendant très-longtemps. Ils sont composés de deux réservoirs placés l'un au-dessus de l'autre (*fig.* 82) et qui tournent à frottement autour d'un axe horizontal BF qui les supporte. Dans la position indiquée par la figure, l'air est aspiré par le tube ABC; il arrive en C au-dessus du niveau de l'eau et la remplace dans le réservoir DC, pendant qu'elle s'écoule par le conduit DD. En même temps le vase inférieur s'emplit et l'air s'en échappe par un autre tube EF. Quand tout le liquide est tombé, on retourne les deux réservoirs, et, comme ils sont construits d'une manière identique, ils ne font que changer de rôle en changeant de place.

La méthode que nous venons d'exposer ne s'appuie sur aucun principe incertain; elle serait parfaite si elle n'exigeait une manipulation longue et délicate, qu'il serait fort difficile de recommencer plusieurs fois par jour à toutes les époques de l'année. Pour cette raison on a cherché un autre appareil qui pût réunir à la fois tout le degré de certitude de la méthode chimique et toute la commodité de l'hygromètre à cheveu : c'est le psychromètre, appareil fréquemment employé par les météorologistes, et sur lequel nous reviendrons plus tard [1], quand nous aurons acquis les notions sur lesquelles son emploi est fondé.

HYGROMÈTRES A CONDENSATION. — Nous arrivons enfin à une dernière méthode, incomparablement préférable aux précédentes. Le Roi [2], de Montpellier, a proposé le premier de re-

---

(1) Dans la deuxième Partie de la *Chaleur*.

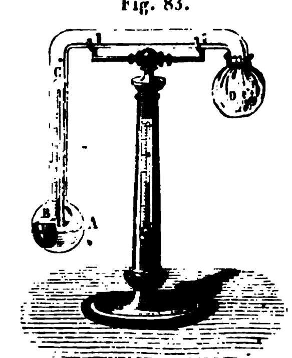
(2) Le Roi, *Mélanges de Physique et de Médecine*, Montpellier, 1771; voir aussi Daniell, *Meteorological essays and observations*, p. 142. Londres, 1823.

froidir dans l'air un vase plein d'eau en y jetant successivement de petits morceaux de glace, jusqu'au moment où un dépôt de rosée commence à se former sur sa surface. Il est évident que la couche d'air qui est en contact avec le vase en partage la température, et si la rosée se forme à la température t', c'est qu'alors l'air commence à être sursaturé et que la force élastique x de la vapeur qu'il contient est un peu plus grande que la tension maximum F' qui correspond à t'. On laisse ensuite réchauffer le vase peu à peu, et bientôt la rosée disparaît à la température t''; à cet instant l'air cesse d'être saturé, puisque l'eau condensée reprend l'état gazeux, et conséquemment la force élastique x est inférieure à la tension maximum F'' qui corespond à t''; x se trouve ainsi compris entre F' et F'' et peut être pris en moyenne comme égal à $\frac{F'+F''}{2}$.

Tel est le principe des hygromètres à condensation. Ce principe est simple; aucune cause perturbatrice ne peut intervenir pour le modifier, et la seule chose qui reste à faire est d'imaginer une disposition d'appareils qui permette de réaliser aisément ces conditions théoriques.

Daniell (¹) plaçait sur un support (*fig.* 83) un siphon de verre fermé, purgé d'air et contenant de l'éther en A. Il est terminé par deux boules : la première D, qui est couverte d'une gaze; la deuxième A, qui est nue, et dans laquelle est fixé un thermomètre très-sensible BC. Quand on veut faire une observation, on verse quelques gouttes d'éther sur la gaze qui recouvre D; elles s'évaporent rapidement, refroidissent la boule D et, d'après le principe de la paroi froide, il se produit une distillation du liquide intérieur de A vers D, une absorption de chaleur en A, un refroidissement du

Fig. 83.



(¹) DANIELL, *Annales de Gilbert*, t. LXV, p. 169, et *Meteorological Essays and Observations*, p. 139 et suivantes. Londres, 1827.

thermomètre BC et bientôt un dépôt de rosée sur la boule A. L'observateur se place à une petite distance, de manière à voir se réfléchir l'image du ciel sur la surface du verre en B; il reconnaît le moment où la rosée se forme, au voile qui s'étend sur le point brillant et à une diminution brusque dans l'intensité de la lumière réfléchie; il note alors la température : c'est t. En cessant de verser de l'éther sur D, cette température se relève, et, quand la rosée disparaît, le thermomètre marque t'.

Cet appareil laisse subsister quelques causes d'erreur : 1° le refroidissement se fait en A par la surface supérieure du liquide, qui est toujours plus froide que la masse; c'est au niveau de cette surface que la rosée se dépose; c'est aussi ce niveau qu'il faudrait mesurer la température, mais le thermomètre plongé dans l'intérieur marque une température plus élevée que celle de la couche terminale; 2° la paroi de la boule, qui est en verre, conduisant imparfaitement la chaleur, est plus chaude à l'extérieur qu'à l'intérieur, et le thermomètre n'indique pas la température de la couche d'air quand elle commence à déposer de la rosée; 3° l'observateur, obligé de se tenir au voisinage de l'appareil, introduit de la vapeur dans l'air et modifie, par l'évaporation dont il est le siége, l'état hygrométrique du lieu; 4° l'éther versé sur la boule A, en s'évaporant dans l'air, y amène de nouvelles vapeurs qui doivent influer sur le résultat, puisque lui-même contient de l'eau; 5° enfin la manipulation n'est pas commode, car il est difficile de verser régulièrement l'éther en D et de régler la progression du refroidissement, qui peut être trop rapide ou trop lent et qui, dans les temps secs et chauds, devient insuffisant pour produire la condensation.

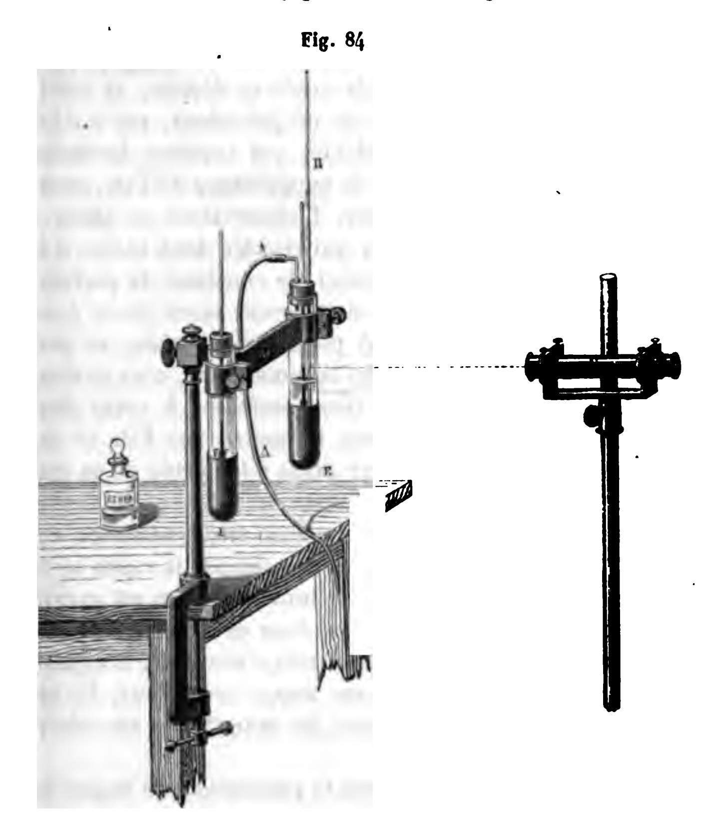
On voit que l'hygromètre de Daniell laisse à désirer, non pas au point de vue de la théorie, mais parce qu'il ne réalise pas sans causes d'erreur le principe de la condensation. M. Regnault (¹) remplace cet instrument par un autre auquel on ne peut rien reprocher de semblable.

Un tube de verre E (*fig.* 84), terminé par un dé d'argent très-mince et parfaitement poli, contient de l'éther. Le bou-

(¹) Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XV, p. 129.

qui le ferme donne accès, d'abord à un tube B qui plonge le liquide, ensuite à un autre tube A qui communique un aspirateur, enfin à un thermomètre qui indique la érature intérieure. Quand l'aspirateur marche, un courant circule dans l'éther, y produit une évaporation et un re-

Fig. 84



issement, et bientôt la rosée se dépose sur le dé d'argent. emarquera : 1° que cette manipulation tout intérieure ne ge pas l'état de l'air ambiant; 2° que le dé d'argent très-e et très-conducteur est à la même température sur ses faces; 3° que le liquide agité constamment est au même s dans tous ses points, et que le thermomètre indique ssairement la température de l'air qui enveloppe la sur-

face du dé; 4° enfin qu'en réglant convenablement le jeu de l'aspirateur, on peut produire un refroidissement rapide ou lent à volonté, et s'arrêter précisément au moment où le voile de rosée se forme.

Avec ces conditions, le nouvel hygromètre possède déjà sur celui de Daniell une supériorité marquée; mais il fallait encore pouvoir saisir avec une précision plus grande que précédemment le moment où la rosée se dépose, et voici comment on y parvient. A côté du dé précédent, on en fixe un second F, qui est tout semblable, qui contient lui-même un thermomètre pour mesurer la température de l'air, mais dans lequel on ne met pas d'éther. L'observateur se place à 10m environ, avec une lunette G qui vise les deux tubes à la fois et qui, avant l'opération, permet de constater la parfaite égalité de leur poli. La lunette doit grossir assez pour que tous les détails des surfaces soient parfaitement saisis, et posséder un champ assez large pour qu'on puisse lire, sans la déplacer, les températures des deux thermomètres. A cette distance, l'observateur n'exerce aucune influence sur l'air ni sur les thermomètres, et l'aspirateur étant à la portée de sa main, il en règle la marche en manœuvrant le robinet, de façon que l'abaissement de température se fasse très-lentement et très-régulièrement. Au bout d'un certain temps, la rosée se forme, et, grâce au grossissement de la lunette, on en est averti aussitôt par la différence d'éclat des deux dés. On ferme le robinet à l'instant même et on lit la température t'. L'appareil se réchauffe ensuite, et, après un temps très-court, la surface réfléchissante redevenant claire, on note t'', qui est très-sensiblement égal à t'.

Avec un peu d'habileté, avec la précaution de régler convenablement le jeu de l'aspirateur, on voit souvent la rosée se former et disparaître alternativement sans que l'on puisse constater aucune variation de la température; c'est que les effluves d'air qui arrivent à l'appareil sont alternativement plus ou moins chargées de vapeur et que l'instrument possède toute la sensibilité qu'il faut pour manifester ces variations, et à plus forte raison pour accuser tout changement hygrométrique, si minime qu'il soit. Bien qu'il exige pendant quelques minutes

l'intervention de l'observâteur, l'appareil condenseur n'offre guère plus de difficulté dans son emploi continu que l'hygromètre de Saussure ou le psychromètre; et il rachète cette légère infériorité par tant de certitude dans les mesures et tant de sensibilité dans les indications, qu'on ne peut hésiter à laisser de côté les méthodes précédentes pour adopter exclusivement celle-ci.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIER FASCICULE DU TOME DEUXIÈME.

THERMOMÉTRIE. — DILATATIONS.

INTRODUCTION.

CHAPITRE I.

Thermomètre à mercure.

CHAPITRE II.

Dilatation des liquides.

CHAPITRE VIII.

Étude des propriétés des vapeurs et de leur densité.

CHAPITRE IX.

Étude des vapeurs saturées.

CHAPITRE VI.

Mesure des poids, des densités et des volumes.

CHAPITRE VII.

De la densité des gaz.

SECOND FASCICULE.

CALORIMÉTRIE.
THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.
PROPAGATION DE LA CHALEUR.

CALORIMÉTRIE.

THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

CHAPITRE PREMIER.

MÉTHODES CALORIMÉTRIQUES.

NOTIONS PRÉLIMINAIRES. — Quand on fait brûler dans l'oxygène 1^{gr}, 2^{gr}, 3^{gr}, ... de charbon, ou quand on échauffe de zéro à 1° 1^{kg}, 2^{kg}, 3^{kg}, ... d'un corps quelconque, il est évident que les quantités de chaleur dégagées ou absorbées sont proportionnelles aux nombres 1, 2, 3, ... On conçoit par ces exemples que les quantités de chaleur qui se développent par les actions chimiques ou qui s'accumulent dans la matière pendant qu'elle s'échauffe puissent être considérées comme des grandeurs et mesurées avec une unité conventionnelle.

La *calorimétrie* est la partie de la Physique qui se rapporte à cette mesure.

Nous admettrons que, quand un phénomène est accompagné d'une certaine absorption de chaleur, le phénomène *inverse*,

s'il est réalisable, dégage une quantité de chaleur égale : par exemple que 1^{kg} de glace à zéro absorbe par sa fusion, à zéro et sous la pression normale, une quantité de chaleur égale à celle que dégage en se congelant 1^{kg} d'eau à la même température et sous la même pression. La démonstration expérimentale et directe de ce *postulatum* est impossible, car on ne peut employer directement la chaleur dégagée par l'eau qui se gèle à fondre un poids égal de glace.

UNITÉ DE CHALEUR. — On peut prendre pour unité de chaleur la chaleur absorbée par un corps pendant qu'il éprouve une transformation quelconque, pourvu que celle-ci soit bien déterminée, et facile à reproduire dans des conditions toujours identiques. On pourrait choisir, par exemple, la quantité de chaleur absorbée par 1^{kg} de glace pour fondre, ou encore par 1^{kg} de mercure à zéro pour s'élever à 100°, etc.

On choisit d'ordinaire la quantité de chaleur nécessaire pour élever de zéro à 1° la température de 1^{kg} d'eau distillée, et l'on nomme cette unité *calorie* (1).

Ce qui rend son emploi particulièrement commode, c'est qu'il faut toujours sensiblement une calorie pour élever de t à $t+1°$ la température de 1^{kg} d'eau, quelle que soit cette température t. En effet, si l'on verse à la fois dans un vase, préalablement chauffé à 50°, 2^{kg} d'eau, l'un à zéro, l'autre à 100°, [illegible] qu'après avoir rapidement brassé le mélange, on mesure la température, on la trouve égale à 50° ; par conséquent le vase n'a rien perdu ni gagné, mais le kilogramme d'eau à 100° a perdu la chaleur qui est nécessaire pour l'élever de 50° à 100° et a cédé cette chaleur au second kilogramme dont la température s'est élevée d'une quantité égale. En général, si l'on répète la même expérience avec 1^{kg} d'eau à $t°$ et 1^{kg} d'eau à t', la température finale est toujours la moyenne $\frac{t+t'}{2}$.

(1) Certains auteurs emploient sous le nom de *petite calorie* ou simplement *calorie* la quantité de chaleur nécessaire pour élever de zéro à 1° la température de 1^{gr} d'eau. Cette unité est 1000 fois plus petite que la précédente : il est facile d'éviter toute confusion à cet égard.

Il résulte de là que la quantité de chaleur Q, nécessaire pour lever de t° à t'° la température de P^{kg} d'eau, est

$$(1) \qquad Q = P(t' - t)^{cal}.$$

CALORIMÉTRIE. — Soit maintenant à évaluer la quantité de chaleur dégagée ou absorbée dans un phénomène quelconque. S'il est possible de produire ce phénomène dans des conditions telles que toute la chaleur Q mise en jeu soit employée à faire varier la température d'un poids P d'eau, la quantité Q sera donnée en grandeur et en signe par le second membre de la formule (1), où t représente la température initiale, t' la température finale de la masse d'eau. Suivant que Q est positif ou négatif, le phénomène considéré s'est accompli avec dégagement ou absorption de chaleur.

Proposons-nous, par exemple, de déterminer la quantité de chaleur absorbée quand on élève de 1° la température de 1^{kg} de mercure. Versons a la fois, dans un vase dont la température est de 3°,22, 1 kilogramme d'eau à zéro et 1^{kg} de mercure à 100°, et agitons : nous trouverons que la température finale de l'eau et du mercure est de 3°,22, de sorte que le vase n'a rien perdu ni gagné et que le mercure, en se refroidissant de 100° à 3°,22, c'est-à-dire de 96°,78, a perdu $3^{cal},22$. Telle est la quantité de chaleur absorbée par l'eau. 1 kilogramme de mercure dont la température s'abaisse de 1° dégage donc en moyenne $\frac{3^{cal},22}{96,78} = 0^{cal},03332$; c'est aussi la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1^{kg} de mercure pour élever sa température de 1°.

Les mesures calorimétriques ne peuvent pas toujours être exécutées d'une manière directe ; on est quelquefois obligé de comparer la chaleur dégagée dans le phénomène que l'on étudie, non à l'échauffement d'une certaine masse d'eau, mais à tout autre phénomène calorifique (la fusion d'un certain poids de glace par exemple), dont la valeur en calories a fait l'objet d'une détermination préliminaire. La combinaison des résultats des deux expériences équivaudra à la comparaison directe que l'on n'a pu effectuer.

CHALEUR SPÉCIFIQUE VULGAIRE. — On appelle *chaleur spéci-*

fique d'un corps *la quantité de chaleur nécessaire pour élever de* 1° *la température de* 1^{kg} *de ce corps, la pression extérieure étant supposée constante et égale à* 1^{atm}.

Nous savons déjà que la chaleur spécifique de l'eau est sensiblement constante et égale à 1. Des expériences préliminaires, analogues à celle que nous avons réalisée pour le mercure, établissent aussi que la chaleur spécifique est, pour chaque corps, une quantité constante et caractéristique que nous désignerons par C. Pour échauffer de t à t'° un poids P d'un corps, il faudra donc lui fournir une quantité de chaleur Q

$$Q = PC(t' - t). \qquad (2)$$

En réalité les expériences grossières que nous avons pu effectuer jusqu'ici établissent seulement que la relation (2) est très-approchée; elle n'est pas rigoureusement exacte. La quantité Q est en réalité une fonction variable des températures t' et t, que l'on pourra toujours, quelle que soit sa vraie nature, développer en série très-convergente suivant les puissances de $t' - t$,

$$Q = P[a(t' - t) + b(t' - t)^2 + \ldots];$$

les coefficients $a, b, \ldots$ sont des quantités extrêmement petites, dont l'influence ne peut être décelée que par des expériences de précision.

On désigne sous le nom de *chaleur spécifique moyenne* entre t et t' le quotient

$$C_1 = \frac{Q}{P(t' - t)}. \qquad (3)$$

C_1 n'est plus une constante, mais une fonction de t et de t'. Sa mesure fera l'objet de nos premières déterminations calorimétriques.

Dans ce qui suit, nous allons exposer les diverses méthodes qu'on emploie pour la mesure des quantités de chaleur. Afin de mieux apprécier leur valeur relative et de nous familiariser avec l'usage des appareils, nous prendrons comme exemple la détermination des chaleurs spécifiques des corps solides ou liquides.

MÉTHODES CALORIMÉTRIQUES.

MÉTHODE DES MÉLANGES. — On désigne sous le nom de *méthode des mélanges* la méthode qui nous a déjà servi, dans les préliminaires de ce Chapitre, à évaluer directement en calories les quantités de chaleur. C'est dans la plupart des cas la méthode par excellence, et c'est aussi celle qui, depuis Black [1], a été le plus étudiée par les physiciens et le plus perfectionnée.

L'appareil que l'on emploie a pour partie essentielle un vase cylindrique en laiton très-mince, soutenu sur des supports peu conducteurs (*fig.* 1). Il contient un poids d'eau P à la température ordinaire t, et un thermomètre très-sensible A fixé dans l'intérieur. Ce vase se nomme le *calorimètre à eau*.

Supposons qu'il s'agisse de déterminer la chaleur spécifique X d'une substance : on échauffe dans une étuve à une température T un poids p du corps solide ou liquide considéré, puis on le plonge dans le calorimètre et l'on remue l'eau avec un agitateur B. Alors le corps cède de la chaleur à l'eau, qui s'échauffe depuis t° jusqu'à une température maximum θ, pendant que lui-même se refroidit depuis T jusqu'à θ. Admettons d'abord que pendant cette manipulation le calorimètre ne se refroidisse ni par le rayonnement, ni par la conductibilité des supports, ni par l'évaporation de l'eau ; nous pouvons exprimer que la chaleur cédée par le corps est égale à celle que le calorimètre gagne. Le corps perd

$$pX(T-\theta).$$

La chaleur gagnée par le calorimètre se décompose en plusieurs parties :

1° Chaleur gagnée par l'eau,

$$P(\theta-t);$$

2° Chaleur gagnée par le vase calorimétrique,

$$p'C'(\theta-t);$$

---

(1) Black, *voir* FISCHER, *Histoire de la Physique*, t. VII, p. 380 (Göttingen, 1806), ou *Dictionnaire de Physique de Gehler*, t. X, p. 669.

3° Chaleur gagnée par la portion du verre du thermomètre et de l'agitateur qui plonge dans le liquide,

$$p''C''(\theta - t);$$

4° Chaleur gagnée par le mercure du thermomètre,

$$p'''C'''(\theta - t).$$

On calculera X par la relation

$$pX(T - \theta) = (P + p'C' + p''C'' + p'''C''')(\theta - t).$$

Pour trouver X, il faudra donc connaître les chaleurs spécifiques C′ du laiton, C″ du verre et C‴ du mercure. Mais on peut remarquer que les poids p', p'', p''', et par suite les produits $p'C'$, $p''C''$, $p'''C'''$, étant très-petits, on pourra calculer ceux-ci en acceptant comme exactes les valeurs de C′, C″, C‴, données par d'autres méthodes. Toutefois il est préférable de faire trois déterminations de chaleurs spécifiques : 1° avec du laiton ; 2° avec du verre ; 3° avec du mercure. Dans ces trois cas, X sera égal successivement à C′, à C″ et à C‴, et l'équation précédente, dans laquelle on substituera à X ces valeurs, fournira trois relations qui détermineront les trois inconnues.

En général, on écrit l'équation précédente

$$pX(T - \theta) = P_1(\theta - t),$$

en posant $P_1 = P + p'C' + p''C'' + p'''C'''$; P_1 est ce que l'on nomme le poids *réduit en eau* du calorimètre et de tout ce qu'il contient.

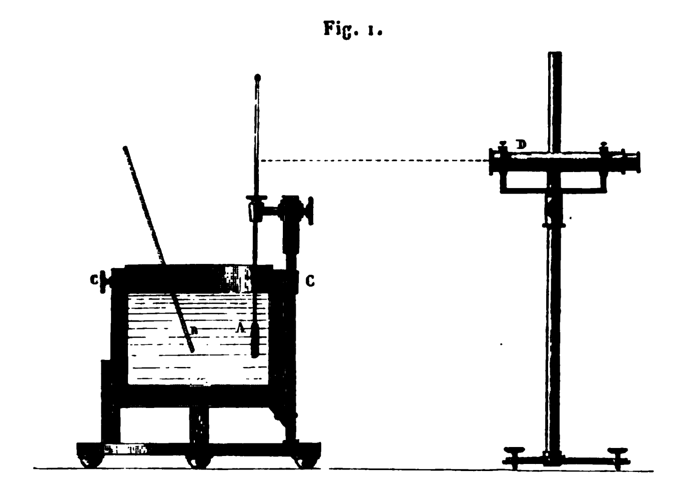
Lorsque les corps étudiés sont des solides mauvais conducteurs, il faut les diviser en fragments très-petits et les supporter dans une corbeille en toile métallique. S'ils sont liquides, on les enferme dans des tubes. Dans ces deux cas le produit pX de l'équation précédente doit se remplacer par $pX + p_1C_1$, p_1 et C_1 étant le poids et la capacité calorifique de la corbeille ou des tubes.

Outre ces corrections il faut encore tenir compte de la perte de chaleur que fait le calorimètre pendant le temps qui s'écoule entre l'immersion du corps et l'instant où l'on observe le maximum final de température. On doit commencer par atté-

er cette cause d'erreur autant que possible, et l'on y parvient r plusieurs moyens.

En premier lieu on construit le calorimètre de manière qu'il rde le moins de chaleur possible. Pour cela on polit sa sur:e extérieure avec soin, ce qui rend son pouvoir émissif trèsble; on le place dans un deuxième vase de laiton CEC (*fig.* 1), i est poli intérieurement et qui lui renvoie par réflexion esque tous les rayons qu'il émet; enfin on le soutient à sa se sur quatre fils tendus horizontalement E, E', et on le aintient à son sommet par quatre pointes de bois C, C. De

Fig. 1.



tte manière il rayonne peu et ne cède rien à ses supports, isqu'ils sont mauvais conducteurs, qu'ils ont une masse innsible et qu'ils ne le touchent que par un petit nombre de ints.

En second lieu, comme la chaleur perdue par rayonnement t proportionnelle aux excès de température, on met dans le lorimètre assez d'eau pour qu'elle s'échauffe très-peu. A la rité cette précaution diminue la sensibilité de la méthode; ais on y remédie en employant un thermomètre A capable apprécier $\frac{1}{200}$ de degré. Il est fixé dans un support, et on bserve avec une lunette D, afin de suivre son mouvement cendant et de saisir exactement le maximum de température

qu'il atteint quand la température du mélange est devenue uniforme.

Enfin Rumford ([1]) a imaginé de diminuer encore la perte de chaleur par un procédé de compensation ingénieux. On détermine approximativement, par une expérience préliminaire, le nombre de degrés $2n$ dont le calorimètre s'échauffe après l'immersion du corps, puis on fait l'épreuve définitive en employant de l'eau préalablement refroidie de n degrés au-dessous de la température ambiante. Alors l'expérience peut se diviser en deux phases : dans la première, l'enceinte a sur le calorimètre des excès de température qui varient de n à zéro et lui cède de la chaleur; dans la seconde, le calorimètre a les mêmes excès sur l'enceinte et lui rend de la chaleur. La compensation entre ces échanges inverses serait parfaite si les deux périodes duraient le même temps; mais cela n'a pas lieu, car la marche ascendante des températures, d'abord très-rapide, se ralentit quand on approche du maximum, et, en fin de compte, il y a plus de chaleur perdue qu'il n'y en a de gagnée.

On voit que toutes ces précautions sont indispensables, puisqu'elles diminuent l'erreur; mais, comme elles ne l'annulent pas, on est obligé de la corriger, quelque petite qu'elle soit. Pour la pouvoir calculer, on exécute les expériences préliminaires suivantes.

Après avoir mis dans le calorimètre une quantité d'eau qui doit rester la même pour toutes les mesures, et qui a été préalablement échauffée, on suit le refroidissement de l'appareil et l'on note de minute en minute sa température θ. La vitesse de refroidissement est proportionnelle à l'excès $\theta - t$ de la température du calorimètre sur celle de l'enceinte, pourvu que cet excès soit suffisamment petit; l'abaissement de température pendant chaque minute peut donc être représenté par

$$\Delta\theta = \mathrm{A}(\theta - t).$$

L'expérience montre en effet que la variation de température $\Delta\theta$, divisée par l'excès moyen $\theta - t$ pendant chaque minute,

---

([1]) RUMFORD, voir *Annales de Gilbert*, t. XLV, p. 317.

est une quantité constante A, et, celle-ci étant ainsi déterminée, la formule précédente pourra servir ultérieurement à calculer le refroidissement du calorimètre pendant chaque minute lorsqu'on connaîtra son excès de température. Si, au lieu d'être plus chaud, il était plus froid que l'enceinte, la même formule servirait à calculer $\Delta\theta$, dont le signe seul aurait changé.

Cela posé, admettons que, voulant faire une mesure de chaleur spécifique, on plonge un corps chaud dans l'eau. A partir de ce moment le calorimètre éprouve deux effets : 1° il se réchauffe par la chaleur que lui cède le corps; 2° il se réchauffe ou se refroidit par le rayonnement, suivant qu'il est à une température plus basse ou plus élevée que l'enceinte; c'est ce dernier effet qu'il faut calculer. Pour cela, depuis le moment de l'immersion jusqu'à celui où le maximum est dépassé, on observe le thermomètre à des époques très-rapprochées

$$x,\quad x_1,\quad x_2,\quad \ldots;$$

on trouve des températures

$$\theta,\quad \theta_1,\quad \theta_2,\quad \ldots.$$

Pendant chaque intervalle $x_1 - x, x_2 - x_1, x_3 - x_2, \ldots$, les températures moyennes sont

$$\frac{\theta + \theta_1}{2},\quad \frac{\theta_1 + \theta_2}{2},\quad \frac{\theta_2 + \theta_3}{2},\quad \ldots,$$

et les variations de température qui, pendant ces temps, ont été occasionnées par le rayonnement étaient

$$A\left(\frac{\theta + \theta_1}{2} - t\right)(x_1 - x),\quad A\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2} - t\right)(x_2 - x_1),\quad \ldots.$$

On fera la somme algébrique $\Sigma\Delta\theta$ de ces variations; elle représentera l'abaissement total de température que le calorimètre a subi par le rayonnement, et, en l'ajoutant à la température finale θ_n, on aura celle qu'il eût atteinte si ce rayonnement avait été nul. Alors l'équation définitive sera

$$pX(T - \theta_n) = P_1(\theta_n + \Sigma\Delta\theta - t).$$

APPAREILS DE M. REGNAULT. — La méthode des mélanges a été employée par Black; elle fut pratiquée par Dulong et Petit [1], qui chauffaient les corps jusqu'à 100° ou 300°, dans l'eau bouillante ou dans l'huile, et qui déterminaient par des expériences préliminaires la quantité de liquide que le corps retenait. Elle fut aussi employée et perfectionnée par Pouillet [2], par M. Neumann [3], et enfin M. Regnault [4] construisit un appareil destiné à régulariser les observations. Nous nous contenterons de décrire ce dernier appareil (*fig.* 2).

On échauffe le corps sur lequel on veut opérer au milieu d'une étuve C, dont on voit dans la figure une coupe séparée. Elle est divisée en trois compartiments concentriques. Le premier est un cylindre LGEF, qui est fermé à sa base par un double registre qu'on ouvre et qu'on ferme au moyen d'une poignée I, et à son sommet par un bouchon qui soutient un thermomètre fixe F. Le deuxième DD reçoit par un tube H un courant de vapeur qui lui est envoyé par un alambic A et qui, après avoir circulé tout autour du tube central, arrive dans le troisième compartiment BB. Ce dernier est un manchon destiné à empêcher le refroidissement de l'étuve; après l'avoir traversé, la vapeur se rend par un tube M dans un serpentin O où elle se condense.

Dans le tube central LF de l'étuve, on voit en E une petite corbeille qui est formée par deux cylindres concentriques de toile de laiton. Le corps qu'on veut échauffer est déposé dans l'espace annulaire compris entre les deux enveloppes; le thermomètre fixe occupe la partie centrale, et la corbeille est soutenue par un fil de soie G qui traverse le bouchon F et vient s'accrocher à un bouton disposé à cet effet. On conçoit que le corps va s'échauffer, que le thermomètre mesurera sa température et qu'à la fin de l'expérience on pourra décrocher le fil et laisser descendre la corbeille par son propre poids.

Il ne suffisait point d'échauffer le corps dans cette étuve, il

---

(1) DULONG et PETIT, *Journal de l'École Polytechnique*, t. XI, et *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. VII, p. 142.

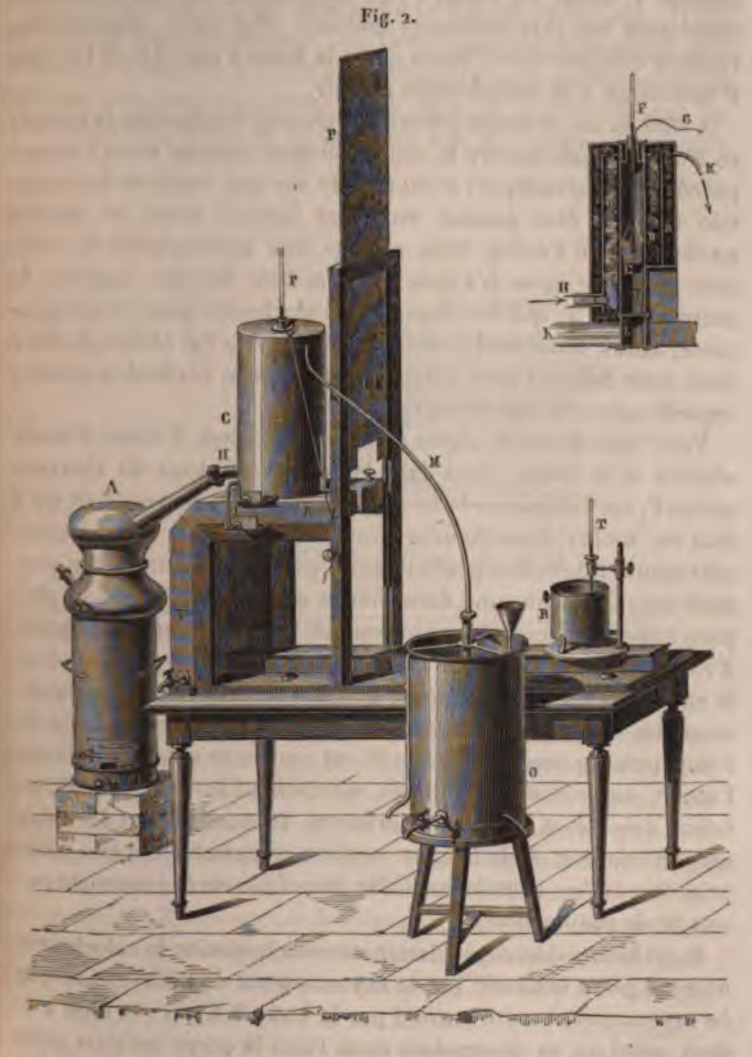
(2) POUILLET, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XX.

(3) NEUMANN, *Annales de Poggendorff*, t. XXIII, p. 1 et 40.

(4) REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 5.

fallait encore empêcher la chaleur rayonnée par celle-ci de parvenir aux autres parties de l'instrument. A cet effet, elle reposait

Fig. 2.



sur une boîte métallique KK dont elle était séparée par une plaque de liége peu conductrice. Cette boîte, remplie d'eau à la

température ordinaire, était percée d'un canal vertical L, situé sur le prolongement de l'étuve GF, et qui se fermait par le registre I. Enfin un écran P, qu'on pouvait lever ou abaisser, empêchait les rayonnements latéraux. Par cette disposition, l'espace compris sous l'étuve entre la boîte à eau KK et l'écran P demeurait à la température de l'air.

A côté de ces diverses pièces qui servent à échauffer le corps, se trouve le calorimètre R, qui est disposé comme nous l'avons précédemment indiqué; il est mobile sur une coulisse horizontale et peut être poussé en avant jusqu'à venir se placer au-dessous de l'étuve. Cela a exigé une particularité de construction que nous n'avons point encore décrite. Comme le thermomètre T, qui accompagne le calorimètre dans ce mouvement, aurait rencontré la boîte à eau K, on a été obligé de faire dans cette boîte et dans l'étuve une coupure verticale à travers laquelle passe la tige de ce thermomètre.

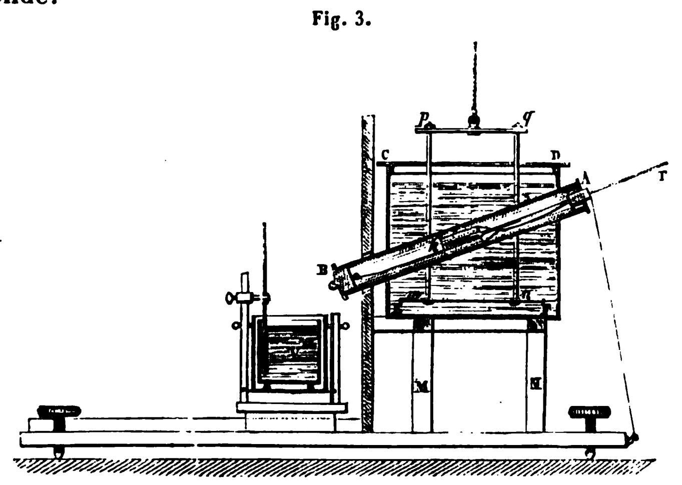
Voici maintenant le mode d'expérimentation. L'écran P étant abaissé et le corps placé dans la corbeille autour du thermomètre F, on fait passer le courant de vapeur. On reconnaît qu'il faut au moins deux heures avant d'atteindre la température maximum. Elle se fixe généralement vers 98°, et, quand elle s'est maintenue pendant une demi-heure sans variation, on se prépare à faire l'observation. On remplit le calorimètre d'un poids d'eau connu : c'était l'eau contenue dans un flacon jaugé dont la capacité était connue à toute température. On observe le thermomètre T, lequel fait connaître la température initiale de l'eau; puis on soulève l'écran P, on amène le calorimètre sous l'étuve, on enlève le tiroir I et, décrochant le fil de soie G, on laisse descendre dans le calorimètre la corbeille et le corps qu'elle contient. Cela fait, on ramène ce calorimètre à sa place primitive et l'on agite la corbeille dans l'eau en la soutenant par son fil de suspension.

Il est bien évident que dans cette manipulation le calorimètre ne s'est point échauffé par le rayonnement de l'étuve, puisque ce rayonnement a été annulé par la boîte KK ; il est bien évident aussi qu'en descendant dans l'eau le corps ne s'est point refroidi d'une manière sensible, car il n'a parcouru dans l'air qu'un trajet très-court pendant un temps insignifiant. Le reste

le l'observation s'exécute conformément à la méthode générale ue nous avons indiquée précédemment.

Dans le but de faciliter les recherches pour certaines condiions spéciales, M. Regnault modifia souvent son appareil prinitif. Il lui donna, par exemple, la forme dessinée (*fig.* 3) qui e conçoit sans explication ([1]). Cette nouvelle disposition pernettait d'échauffer l'étuve à des températures quelconques en laçant une lampe au-dessous, ou bien de la refroidir par un nélange réfrigérant, et quelquefois par de l'acide carbonique olide.

Fig. 3.



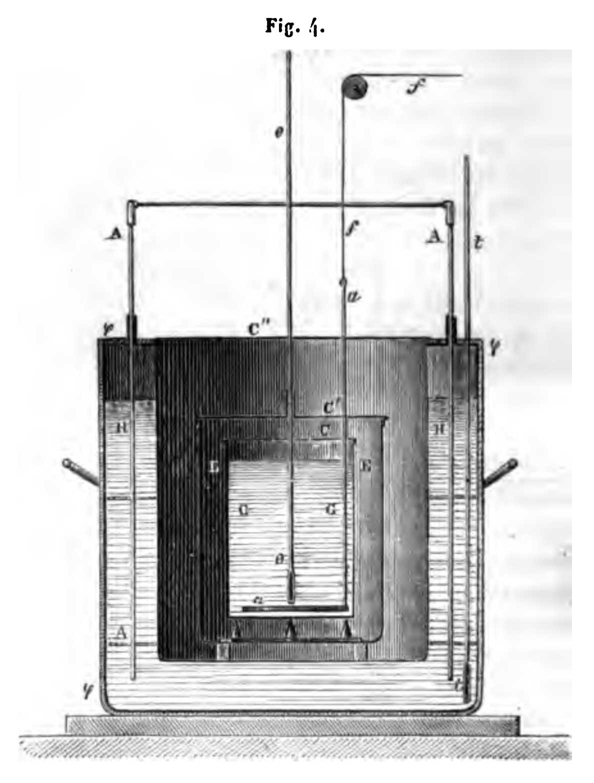
Pour les liquides on se servit d'abord de l'appareil primitif. On les plaçait dans des tubes fermés qu'on chauffait dans l'étuve. Mais, plus récemment, M. Regnault a construit un nouvel instrument représenté *Pl. I, fig.* 1. Le liquide était échauffé ou efroidi dans un réservoir M au milieu d'une étuve que l'on ouvait remplir d'eau plus ou moins échauffée ou d'un mélange lus ou moins refroidissant. Ce réservoir était prolongé par un ube à robinet B, qui sortait de l'étuve à travers un bec garanti ar une cloison et entrait aussitôt dans un calorimètre composé 'un réservoir CD entouré d'eau. Le liquide, refroidi ou réchauffé

([1]) Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 270.

dans l'étuve, était lancé dans le calorimètre à un moment donné par une pression que l'on exerçait au moyen du tube G, et l'on déterminait l'abaissement ou l'échauffement de température qui se produisait dans le calorimètre. Les corrections étaient faites par la méthode précédemment décrite. Cet appareil permet de mesurer les chaleurs spécifiques entre des limites quelconques de température.

APPAREIL DE M. BERTHELOT. — Pour un but un peu différent

Fig. 4.



M. Berthelot (¹) emploie de préférence la disposition suivante: le calorimètre G (*fig.* 4) est en platine et se trouve enfermé

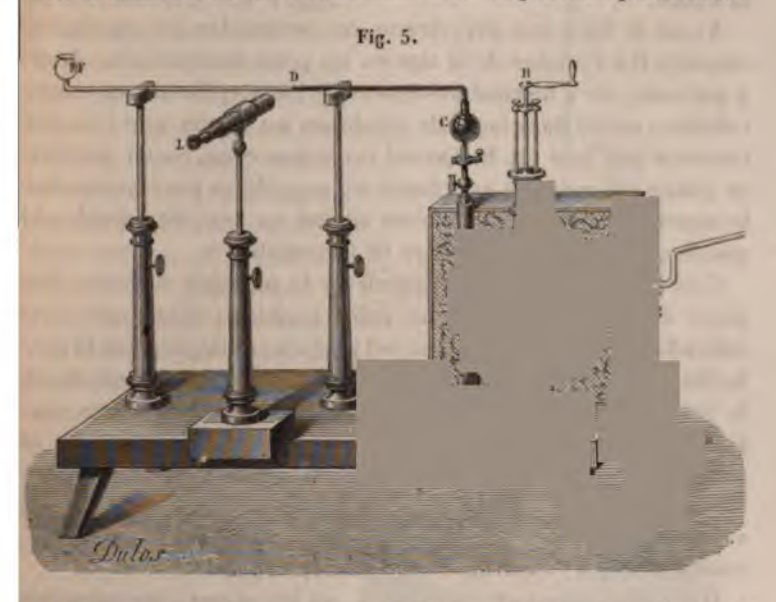
(¹) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XXIX, p. 94, et *Journal de Physique théorique et appliquée*, t. II, p. 283.

dans une enceinte argentée E. Le tout est contenu dans une double enveloppe en fer-blanc H, remplie d'eau. Chacun de ces vases est pourvu de son couvercle; le calorimètre et sa double enveloppe sont munis d'agitateurs.

Dans cet appareil les précautions prises pour préserver le calorimètre du refroidissement sont assez efficaces pour qu'il n'y ait pas lieu de s'en préoccuper dans toute expérience dont la durée ne dépasse pas deux minutes.

CALORIMÈTRE A MERCURE DE MM. FAVRE ET SILBERMANN. — On doit à MM. Favre et Silbermann une disposition particulière

Fig. 5.



de la méthode des mélanges, qu'ils ont surtout employée à l'étude de phénomènes calorifiques exigeant un long temps pour se produire. Leur appareil, nommé par M. Favre [1] *thermomètre à calories*, se compose essentiellement (*fig.* 5) d'une sphère en fer ou en verre A, pleine de mercure, qui commu-

[1] Favre, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVI, p. 5; t. XXXVII, p. 416; t. XL, p. 293; 4e série, t. XXVI, p. 385; t. XXVII, p. 265; t. XXIX, p. 87; 5e série, t. I, p. 438.

nique avec un tube étroit CDF, et dans laquelle s'enfoncent un ou plusieurs moufles métalliques A, ouverts à l'extérieur. Cet instrument constitue un thermomètre à très-gros réservoir et à tige CD très-fine. Si, par un moyen quelconque, on y fait pénétrer une quantité déterminée de chaleur, le mercure se dilate proportionnellement à cette quantité, le sommet D s'avance dans la tige CD, qui est graduée, et l'on peut suivre ses mouvements avec une lunette L. On empêche le refroidissement de l'instrument au moyen d'une boîte qui l'enveloppe et qui est remplie de duvet. Cette boîte est figurée en coupe dans la figure.

Avant de faire une expérience, on commence par amener le sommet D à l'origine de la tige en un point marqué zéro. Pour y parvenir, on a disposé au-dessus de l'appareil une deuxième tubulure rodée dans laquelle s'enfonce un piston que l'on fait mouvoir par une vis B. Quand on enfonce ou qu'on soulève ce piston, le mercure est chassé ou rappelé, et par conséquent le sommet D peut toujours être amené au zéro des divisions, quelle que soit la température de l'enceinte.

Cela posé, on gradue l'appareil de la manière suivante. On place dans une pipette E un poids connu ϖ d'eau que l'on échauffe avec une lampe à alcool jusqu'à la température Θ d'ébullition; puis, retournant la pipette, on fait couler l'eau dans le moufle. Cette eau se refroidit jusqu'à la température ambiante θ et perd un nombre de calories $\varpi(\Theta-\theta)$. On note le nombre de divisions n dont le sommet D s'est avancé, et $\frac{n}{\varpi(\Theta-\theta)}$ exprime le déplacement qu'il éprouve pour chaque calorie cédée à l'appareil. Soit a ce déplacement.

Il est maintenant évident que si, au lieu d'eau, on introduit dans le moufle, au moyen de la même pipette, un poids p d'un liquide quelconque à T degrés, il perd en se refroidissant $pC(T-\theta)$ calories, et s'il fait avancer le mercure de m divisions, il a cédé $\frac{m}{a}$ calories. On a donc

$$pC(T-\theta)=\frac{m}{a},$$

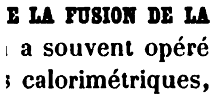
d'où on tire la valeur de C.

a modifié comme il suit l'appareil de MM. Favre et (*fig.* 6). Le réservoir de mercure est en verre; les : en A; le tube DF, ite la tige du ther- t vertical. On peut le remettre par un ;e D. Le piston qui nener le mercure remplacé par un [qui communique ervoir par l'inter- n robinet N. Aus- uvre ce robinet, le nd dans les deux eau M qui est sen- nvariable. Quand plir l'appareil, on ir FD, et l'on verse par MN, tout en de faire jouer la eumatique; aussi- ı niveau apparaît me le robinet N. ions se font comme eil précédent, et précautions sont garantir le vase du ent ([1]).

Fig. 6.



E LA FUSION DE LA



ı a souvent opéré ; calorimétriques, ant le poids de glace à zéro qui peut être fondu et

---

ɿui précède, on a supposé la colonne mercurielle immobile, au n commence une expérience. En réalité, cette colonne éprouve continuel, dont on doit tenir compte dans les expériences de A cet effet, on observe les valeurs α et β de ce déplacement

transformé en eau à zéro, par l'absorption de la quantité chaleur à mesurer. 1^{kg} de glace absorbe dans ces conditic 80^{cal}; il suffira donc de multiplier par 80 le poids d'eau form le résultat sera exprimé en calories.

Cette méthode a été imaginée par Wilcke, mais Black Irwine (¹) sont les premiers qui aient réalisé par son mo des mesures précises. Black préparait un calorimètre avec bloc de glace pure et exempte de bulles. Il usait sur un jusqu'à la rendre plane une des faces de ce bloc et creusait son milieu une cavité assez grande pour contenir les corps d il voulait mesurer la capacité calorifique. Il préparait de mê une lame de glace bien plane qui devait servir de couver puis il essuyait avec soin l'intérieur de la cavité ainsi qu surface du couvercle, et il plaçait celui-ci sur le bloc. En état l'appareil pouvait être abandonné dans l'air sans qu'il fondît aucune portion de glace dans la cavité ni sous le c vercle, car la chaleur extérieure était arrêtée par les par Alors on échauffait jusqu'à T degrés la substance qu'on vou étudier, puis, soulevant le couvercle, on la projetait dans cavité et l'on refermait l'appareil. Au bout de peu de temps, corps était refroidi jusqu'à zéro. Alors on ouvrait le calo mètre, on faisait écouler l'eau de fusion dans un vase ta d'avance, et l'on achevait d'essuyer, avec un linge taré aus l'intérieur du trou et le dessous du couvercle, et, pesant d nouveau le linge et le vase, on obtenait le poids de gla fondue.

Soient P le poids et C la chaleur spécifique du corps étudi En se refroidissant, il a perdu PCT^{cal}. Soit d'autre part p le poid de glace fondue; elle a absorbé une quantité de chaleur égale

---

cinq minutes avant et après l'expérience, et l'on en conclut le déplacement qui se serait produit dans la durée t de l'expérience,

$$\delta = \frac{\alpha + \beta}{5} t.$$

(¹) *Voir* Fischer, *Histoire de la Physique*, t. VII. Les recherches de Wilcke ont été publiées dans les *Mémoires de l'Académie suédoise*, t. XXXIV, p. 9, 1772, et t. II (nouvelle série), p. 49 de la traduction allemande.

;n égalant la perte au gain, on a

$$PCT = 80p, \quad C = \frac{80p}{PT}.$$

; et Lavoisier ont adopté cette méthode (1); mais ils lacé le bloc de glace par un calorimètre plus complexe c'est un vase en fer-blanc composé de plusieurs coms concentriques. Au milieu on voit une grille en fils es B, qui se ferme par rcle et qui remplit la le la cavité que Black dans la glace; c'est intérieur que se place A qu'on étudie. Tout ; au-dessus de cette rouve de la glace cone la chaleur abandon- : corps doit fondre, et :t F est destiné à reeau provenant de la ıfin une troisième enérieure DDD, qui elle- remplie de glace, en- compartiment moyen pêche la chaleur exté- ıénétrer. Un deuxième sse écouler l'eau de fusion provenant de ce manchon

Fig. 7.



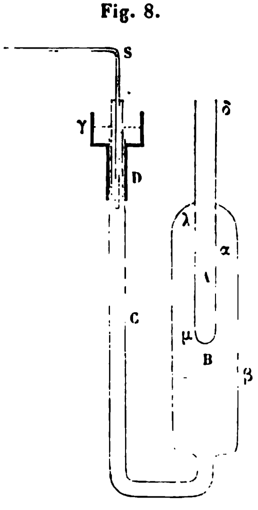
:he des expériences est la même avec cet instrument précédent. Il évite la difficulté que l'on éprouve à se les blocs de glace assez gros et assez purs pour opé- ıe le faisait Black; mais cet avantage, relativement t, entraîne des difficultés et des erreurs beaucoup s. L'appareil, qui était fort grand, exigeait beaucoup ın corps A de grande masse et une durée très-longue

(1) e et Lavoisier, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, 1780, et *Lavoisier*, t. II, p. 283.

de l'expérience; et, comme il reste toujours une grand
tité de liquide interposée et maintenue par la capillar
les interstices de fragments de glace, il n'était pas pos
recueillir la totalité de l'eau de fusion. A la vérité, on c
çait par remplir le calorimètre avec de la glace saturé
qui restait saturée après la fusion; mais cette précauti
point suffisante, car le nombre, le volume et la disposi
fragments changeant dans le cours de l'expérience, p
fondent, la quantité de liquide qui leur est adhérente
demeurer constante.

Calorimètre de Bunsen. — Au lieu de déterminer le
l'eau de fusion, M. Bunsen [1] a eu récemment l'idée
surer la diminution de volum

Fig. 8.



tant du passage de la glace
liquide. L'appareil, en forme
momètre (*fig.* 8), contient d
réservoir B un mélange d'ea
glace, au-dessus d'une masse
cure qui occupe le fond du r
et le tube coudé CDS. Le c
dont on veut déterminer la
spécifique est introduit à T°
tube A en verre mince, lequel
de l'eau à zéro jusqu'au trai
quantité de chaleur dégagée
en mesurant le retrait de la
mercurielle dans le tube S. T
pareil, à l'exception de l'extré
la tige, est protégé contre les
extérieures de refroidissement ou d'échauffement, par
rempli de neige à zéro, qui entoure le réservoir B et l
non capillaire du tube.

Pour préparer l'appareil et éviter absolument le dég

(1) Bunsen, *Annales de Poggendorff*, t. CXLI; analysé par M. Be
les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, p. 50.

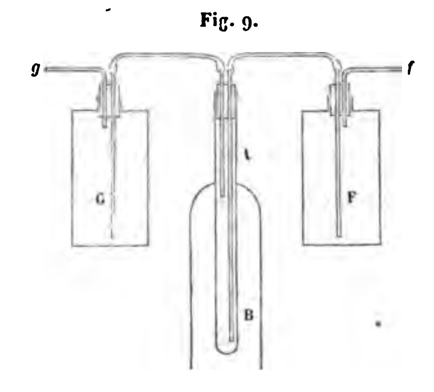
(2) Il aura été chauffé à T° dans une étuve analogue à celle de M.

possible d'une bulle d'air dans son intérieur, on procède de la manière suivante : on remplit le réservoir B d'eau bouillie, en opérant à peu près comme si l'on voulait construire un thermomètre à poids, et on le redresse dans la situation indiquée par la figure. Il faut alors verser par le tube ouvert C du mercure bouilli; on le fera pénétrer jusqu'en B, en inclinant le tube de manière que l'eau passe dans la branche C, d'où elle s'écoule à l'extérieur.

Cela fait, on soutire l'eau qui reste dans la branche C, et l'on achève de dessécher le mercure qui en occupe la partie inférieure (¹); enfin on remplit la branche C avec du mercure que l'on verse par un entonnoir capillaire, de manière à éliminer du tube toute bulle d'air.

Pour opérer la congélation partielle de l'eau autour du tube A, on fait passer dans ce tube un courant d'alcool préalablement refroidi à l'aide de la disposition indiquée par la *fig.* 9.

Fig. 9.



Le phénomène de la surfusion, qui se produit toujours avec l'eau bouillie, retarde beaucoup la formation du manchon de glace; mais, dès que la congélation commence à se produire en un point, elle se propage avec une grande rapidité.

Il ne reste plus qu'à placer l'appareil dans le vase protecteur

(¹) Pour cela on fait le vide au-dessus du mercure, et l'on achève la dessiccation par un courant d'air sec.

rempli de neige et à adapter le tube gradué S, que l'on enfoncera plus ou moins, à l'aide d'un long bouchon, dans la garniture γD, de manière à amener l'extrémité de la colonne de mercure à occuper dans le tube une situation convenable, où elle doit demeurer absolument fixe. En ayant soin de renouveler la neige dans le vase, on pourra conserver le manchon de glace pendant des semaines entières; et, comme il suffit d'un poids de glace fondu très-minime pour faire parcourir au mercure les 400 divisions du tube capillaire, on pourra, sans renouveler la congélation, effectuer un grand nombre de mesures calorimétriques. A chaque nouvelle expérience il faudra seulement enfoncer un peu plus le bouchon pour ramener le mercure à l'extrémité du tube S.

Pour déterminer la valeur de la calorie en divisions du tube S, on versera dans le tube A un poids connu p d'eau à une température t, et l'on observera le nombre n de divisions dont recule la colonne mercurielle avant de se fixer; une calorie correspond à un déplacement de $\frac{n}{pt}$ divisions. Soient maintenant C la chaleur spécifique, p' le poids, t' la température d'un corps; on l'introduit dans le tube A contenant de l'eau à zéro, et l'on observe que la colonne mercurielle recule de n' divisions valant $\frac{n'}{n} pt$ calories ; on aura donc (¹)

$$C = \frac{n'}{n} \frac{pt}{p't'}.$$

Ce mode d'emploi de l'appareil, comparable à l'usage de la balance dans les doubles pesées, élimine toute cause d'erreur résultant d'une évaluation inexacte de la chaleur latente de fusion de la glace.

Il n'y a d'autre correction à faire subir aux résultats que celle qui provient d'un mouvement très-lent de la colonne

(¹) On remarquera que cette méthode est identique à celle qu'ont employée MM. Favre et Silbermann. La forme de l'appareil de Bunsen est aussi très-analogue à celle que M. Favre avait déjà imaginée pour son thermomètre à calories, plus de vingt ans auparavant.

mercurielle dans le tube S, mouvement dont l'amplitude ne dépasse pas 2 à 3 divisions par heure; pour éliminer cette cause d'erreur, on observe la position de l'extrémité de la colonne demi-heure avant et demi-heure après l'expérience. Soient p et q le nombre de divisions dont le mercure a reculé par minute dans cet intervalle, θ la durée de l'expérience en minutes : la valeur de la correction est $\frac{1}{2}(p+q)\theta$.

Méthodes par comparaison. — Pour étudier la chaleur spécifique d'un liquide, on peut fournir ou enlever à une masse connue du liquide étudié une certaine quantité de chaleur, et mesurer la variation de température produite. C'est Black [1] qui a eu le premier l'idée de cette méthode. Il comparait les échauffements produits par une même flamme, brûlant pendant un temps déterminé, au sein d'un calorimètre qui recevait successivement des poids égaux de divers liquides. Cette manière de produire des quantités égales de chaleur manquait évidemment de précision, et Black ne tarda pas à l'abandonner ; mais M. Thomsen [2] a effectué récemment des mesures plus exactes, en brûlant au sein d'un calorimètre des poids égaux d'hydrogène : il s'arrangeait de façon que la température initiale du liquide expérimenté fût inférieure à la température du milieu ambiant, d'une quantité égale à l'excès de température final. L'hydrogène, brûlant avec une vitesse constante, échauffe le calorimètre proportionnellement au temps, et par suite toute correction relative au refroidissement disparaît.

M. Marignac [3], M. Hirn [4] introduisent la chaleur dans leurs calorimètres en prenant comme source un gros thermomètre, lequel indique avec beaucoup de précision sa propre température au moment de l'immersion. On supprime la correction relative au refroidissement, en faisant varier la quantité

---

(1) *Voir* Fischer, *Histoire de la Physique*, t. VII.

(2) Thomsen, *Sur la chaleur spécifique des dissolutions aqueuses* (*Annales de Poggendorff*, t. CXLII, p. 337, et *Journal de Physique* de M. d'Almeida, t. Ier, p. 35).

(3) Marignac, *Archives des Sciences physiques et naturelles de Genève*, 1870, *Journal de Physique*, t. Ier, p. 35.

(4) Hirn, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 592.

du liquide sur lequel on opère jusqu'à ce que l'échauffement, produit par une quantité fixe de chaleur cédée par le thermomètre, devienne égal à celui d'un poids d'eau connu, placé dans le même calorimètre. Les poids d'eau et de liquide sont alors en raison inverse de leurs chaleurs spécifiques.

Pour introduire simultanément dans deux calorimètres identiques des quantités égales de chaleur, M. Joule ([1]) a eu l'idée d'y plonger deux spirales conductrices égales, traversées simultanément par un même courant électrique. Cette méthode a été appliquée depuis par divers expérimentateurs, spécialement par M. Pfaundler ([2]) et par M. Jamin ([3]). Voici comment M. Jamin a opéré.

Le calorimètre est un vase cylindrique allongé, en cuivre mince, sur lequel on enroule environ 8^m d'un fil de maillechort recouvert de soie de $0^{mm},2$ de diamètre. Cette spirale commence au fond du vase et s'élève au tiers de sa hauteur; elle est reliée au circuit par des fils de cuivre de grand diamètre. Sa résistance a été mesurée d'avance à toutes les températures de l'expérience. On l'enveloppe d'un léger ruban de soie pour la fixer, de duvet de cygne pour l'isoler, et on enfonce le tout dans une enveloppe extérieure de cuivre mince poli. Quand le calorimètre contiendra un liquide, la chaleur presque tout entière se transmettra à la paroi, puis au liquide; une portion à peine sensible sera transmise au duvet.

Il faut, bien entendu, que le liquide soit continuellement renouvelé au contact de la paroi par une agitation méthodique. A cet effet, on plonge dans le calorimètre une corbeille formée de deux tubes concentriques en toile métallique. Une machine à colonne d'eau l'élève et l'abaisse à intervalles égaux; un thermomètre marquant le $\frac{1}{100}$ de degré plonge dans le tube central; il est immobile, et on l'observe avec une lunette. Lorsqu'on veut mesurer la chaleur spécifique des solides, on les place dans la corbeille au milieu de l'eau.

([1]) JOULE, *Memoirs of Litterary and Philosophical Society of Manchester*, 1846, t. VII, p. 559.

([2]) PFAUNDLER, *Comptes rendus de l'Académie de Vienne*, t. LIX, 1869; traduit dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXII, p. 48.

([3]) JAMIN, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 657.

›pération est d'une extrême simplicité. Après avoir versé le calorimètre le poids de liquide qu'on veut étudier, et ır agité quelque temps, on observe pendant cinq minutes ırche du thermomètre. Généralement il est immobile. On nsuite passer un courant d'intensité mesurée, pendant une ux minutes, jusqu'à produire une élevation de température ou 4°; on la note, après quoi on suit pendant cinq minutes roidissement du thermomètre. On connaît la quantité de ır versée; on a mesuré l'effet qu'elle a produit, et l'on en t la capacité cherchée par l'application des formules ordi- ; de la calorimétrie.

peut supprimer complétement la correction relative à la ·rature, en munissant extérieurement le calorimètre deuxième spirale, vingt fois plus longue par exemple que mière, et en plongeant le tout dans un vase qui contient fois plus de liquide que le calorimètre et qui forme en- . Le courant passe à la fois dans les deux spirales, y dé- les quantités de chaleur proportionnelles aux masses de e et par suite y produit des échauffements égaux. A tout ınt le calorimètre et l'enceinte sont en équilibre de tem- ıre, et le premier, ne gagnant et ne perdant rien par nement, n'est soumis qu'à l'action du courant.

HODE DE REFROIDISSEMENT. — Au même genre d'expérimen- se rapporte la méthode du refroidissement, employée par ıg et Petit [1] et, plus tard, par M. Regnault [2], pour la nination des chaleurs spécifiques. Elle se fonde sur ce eux corps de même surface et de même pouvoir émissif, s à la température t dans une enceinte à la température de perdront, en un même temps très-petit dx, des quantités aleur égales, d'où résulteront des abaissements de tem- ıre dt et dt' en raison inverse de leurs poids et de leurs urs spécifiques.

lieu d'observer les abaissements de température infi- ıt petits produits dans un même temps très-court, on

---

[1] ›ULONG et PETIT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. X, p. 395.
[2] ıEGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. IX, p. 327.

peut étendre l'observation à des intervalles de temps finis, et à un même abaissement de température, de 5° par exemple. Soit, en effet, $-\frac{dt}{dx}$ la vitesse du refroidissement; on a, pour l'un quelconque des corps que l'on compare,

$$(1) \qquad -\frac{dt}{dx} = \frac{1}{PC}\varphi(t),$$

où $\varphi(t)$ est une même fonction inconnue de l'excès t de la température du corps sur la température de l'enceinte. On tire de là

$$dx = -PC\frac{dt}{\varphi(t)},$$

$$x = -PC\int\frac{dt}{\varphi(t)} = PC\,F(t),$$

F est une nouvelle fonction qui, ne dépendant que de φ, sera la même pour tous les corps que nous considérons.

Désignons par x_1 et x_2 les temps que deux corps, placés dans l'enceinte dont la température est égale à zéro, mettent pour se refroidir de t_1 à t_2; on a

$$x_1 = PC[F(t_1) - F(t_2)],$$
$$x_2 = P'C'[F(t_1) - F(t_2)]$$

et, par suite,

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{P'C'}{PC}.$$

Cette dernière relation permet de calculer C' quand on connaît C.

Voici comment Dulong et Petit ont opéré. Ils employaient un petit vase d'argent très-mince D (*fig.* 10), formé de deux cylindres concentriques qui laissaient entre eux un espace annulaire. C'est dans cet espace que l'on plaçait, après l'avoir réduit en poudre, un poids P du corps à étudier. On l'y tassait fortement, et l'on fermait le vase par un couvercle d'argent percé d'un trou correspondant au tube central, dans lequel on introduisait un thermomètre. Il est évident que toutes les

›oudres que l'on placera dans cet appareil auront la même ›urface S, qui sera celle du vase lui-même.

Ce vase d'argent était poli extérieurement et sa surface con›ervait sensiblement le même état pendant les expériences. ›'enceinte était formée par un cylindre métallique garni inté›ieurement de noir de fumée, dans lequel on faisait le vide ›ar un tube CB et qui était fermé ›ar un couvercle rodé A. Le ther›omètre était luté dans ce cou›ercle, et le vase D y était sus›endu par deux fils de soie. Avec ›es précautions, le pouvoir émissif ›emeurait constant.

Fig. 10.



L'enceinte était soutenue par ›es supports en bois; elle était ›ntourée d'une enveloppe EF rem›lie de glace pilée qui maintenait ›température à zéro. Quand on ›ulait opérer, on échauffait le ›se D jusqu'à 30 ou 40°; on le ›açait dans l'enceinte, et, après ›oir fait rapidement le vide, on suivait le refroidissement avec › compteur. On mettait les aiguilles en marche quand la tem›rature arrivait à $t_1 = 10°$, et on les arrêtait quand elle avait ›issé jusqu'à $t_2 = 5°$, ce qui faisait connaître le temps x du ›roidissement entre deux excès de température toujours les ›èmes.

L'emploi du vase d'argent complique les conditions du re›idissement. Si son poids était nul, ainsi que celui du ther›omètre, on aurait pour les deux liquides que l'on compare

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{P'C'}{PC}.$$

›is ces poids ne peuvent être négligés; comme ils sont très›tits par rapport à celui de la substance, il suffit, pour en te› compte, d'ajouter à PC et à P'C' la somme μ des produits $+ \varpi'\gamma' + \varpi''\gamma''$, qu'on obtient en multipliant les poids du ›rcure, du verre du thermomètre et du vase d'argent par

leurs chaleurs spécifiques respectives. Désignons cette somme par μ, et nous aurons

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{P'C' + \mu}{PC + \mu}.$$

La quantité μ devant être la même dans toutes les expériences, on la déterminait une fois pour toutes en plaçant successivement dans l'appareil deux substances dont les poids P, P' et les capacités C, C' étaient connues, et l'on résolvait l'équation par rapport à μ.

Cette méthode offre l'avantage d'être extrêmement simple; mais elle a l'inconvénient d'être très-indirecte; et, comme beaucoup de causes tendent à faire varier le temps du refroidissement, elles peuvent agir très-inégalement sur les diverses substances. Pour ne parler que de la plus saillante, les poudres sont en général des corps peu conducteurs, et le thermomètre doit être à tout instant plus chaud que l'enveloppe. Or, comme c'est la surface qui rayonne, c'est sa température qu'il faudrait mesurer, et non celle des parties centrales. De là une erreur d'autant plus grande que la conductibilité est moindre, et qui varie avec la nature des poudres, leur degré de tassement, etc.

En déterminant concurremment par ce procédé et par la méthode des mélanges les chaleurs spécifiques de diverses substances, M. Regnault s'est convaincu que la méthode du refroidissement ne donne pas des résultats exacts pour les solides. Mais les causes d'imperfection disparaissent quand on étudie les liquides; car, dans ce cas, les courants intérieurs rétablissent l'uniformité de la température dans toute la masse, à mesure que le refroidissement tend à le détruire. M. Regnault enfermait les liquides dans un petit vase en verre qui recevait un volume toujours égal de substance et dans lequel plongeait un thermomètre. Le réservoir était placé dans une enceinte à zéro, vide ou pleine d'air, et qui était analogue à celle de Dulong et Petit.

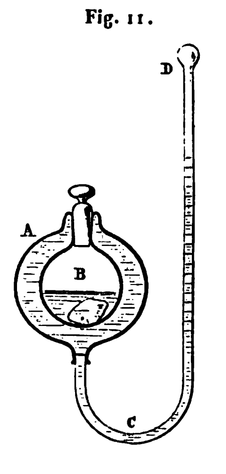
THERMOCALORIMÈTRE DE M. REGNAULT. — Plus récemment, M. Regnault (¹) a indiqué l'usage d'un appareil fondé sur le

(¹) *Voir*, sur le thermocalorimètre, une courte Note de M. Regnault, p.

même principe, mais permettant d'effectuer des déterminations calorimétriques extrêmement variées, et à l'aide de très-petites quantités de matière.

Son *thermocalorimètre* est un thermomètre à alcool (*fig.* 11), dont le réservoir creux, fermé par un bouchon à l'émeri, peut recevoir la substance sur laquelle on veut expérimenter, et dont la tige, recourbée et terminée par un réservoir plus petit, porte un certain nombre de divisions équidistantes.

Fig. 11.



L'appareil étant chauffé de manière que l'alcool monte jusque dans le réservoir supérieur, on porte l'appareil dans une enceinte à zéro, qui ne laisse en dehors que la tige, et l'on note les temps x, x', x'' que l'alcool met à descendre d'une division n à une autre division n' : 1° quand le réservoir intérieur est vide; 2° quand on y a introduit un poids P' d'eau; 3° un poids P'' d'un liquide dont on veut déterminer la chaleur spécifique C''.

On aura, en désignant par K le poids du thermocalorimètre évalué en eau,

$$\frac{x''}{P''C''+K} = \frac{x'}{P'+K} = \frac{x}{K};$$

d'où, éliminant K,

$$C'' = \frac{P'}{P''}\frac{x''-x}{x'-x}.$$

Toute détermination nouvelle n'exigera plus que l'observation du temps x''_1 qui doit remplacer x'' dans la formule précédente.

On peut employer cet appareil à la mesure des chaleurs spé-

...iée dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 665. La description suivante du thermocalorimètre est empruntée aux Notes manuscrites d'un cours fait par M. Bertin aux élèves de deuxième année, à l'École normale.

cifiques des solides. Il suffit de prendre des fragments de ceux-ci dont on déterminera le poids, et qu'on introduira dans l'appareil avec un poids déterminé P′ d'eau, comme l'indique la figure; on aura alors

$$\frac{x''}{P''C''+P'+K}=\frac{x'}{P'+K}=\frac{x}{K},$$

d'où l'on tirera C''.

On étudierait aussi aisément, avec le même appareil, les phénomènes thermiques accompagnant un phénomène physico-chimique quelconque, tel que dissolution, cristallisation, etc.

CHAPITRE II.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES SOLIDES ET DES LIQUIDES.

ation de la chaleur spécifique avec la température. — Chaleur spéci-
que vraie. — Chaleur spécifique de l'eau. — Résultats relatifs aux
itres substances. — Influence des changements de densité et d'état
iysique.
icités atomiques des corps. — Loi de Dulong et Petit. — Loi de Neu-
ann. — Relation entre les chaleurs atomiques du composé et de ses
éments.

ious savons actuellement mesurer la chaleur spécifique d'un ps solide ou liquide. Il nous reste à indiquer les résultats ; expériences et à les coordonner. Nous chercherons d'abord la chaleur spécifique d'un corps est une quantité absolu-nt invariable ou si elle dépend des conditions dans lesquelles trouve la substance, telles que sa température, son état ysique, etc.

VARIATION DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE AVEC LA TEMPÉRATURE; ALEUR SPÉCIFIQUE VRAIE. — Nous avons appelé *chaleur spé-ique moyenne* d'un corps entre deux températures t et t' le otient $\frac{Q}{P(t'-t)}$ de la quantité de chaleur $\frac{Q}{P}$ nécessaire pour ver de t° à t'° l'unité de poids de ce corps par la différence - t des températures.

)ulong et Petit [1] ont établi les premiers, et l'expérience con-ne, qu'en général la chaleur spécifique moyenne augmente

[1] DULONG et PETIT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. VII, 47.

quand la limite supérieure t' s'élève. La manière la plus simple de résumer les résultats obtenus consiste à fournir l'expression de la quantité de chaleur Q absorbée par 1^{kg} d'un corps que l'on échauffe de zéro à $t°$. Q est une fonction de la variable t, qui se réduit à zéro pour $t = 0$ et que l'on peut développer par la formule de Maclaurin

$$(1) \qquad Q = at + bt^2 + ct^3 + \ldots.$$

On devra calculer les coefficients $a, b, c, \ldots$ de manière à rapprocher autant que possible la formule des résultats de l'expérience.

Si l'on veut avoir recours à une représentation graphique, on peut figurer les valeurs de Q par les ordonnées d'une courbe OMM' (*fig.* 12), construite en prenant les températures pour abscisses. Puisque $\frac{Q}{t}$ croît avec la température, cette courbe sera convexe par rapport à l'axe des t; et si l'on considère deux points M' et M correspondant aux températures t' et t, la tangente de l'angle M'MA représentera la chaleur spécifique moyenne $\frac{Q'-Q}{t'-t}$, variable avec la différence $t'-t$ des deux températures limites et avec les valeurs absolues de chacune d'elles.

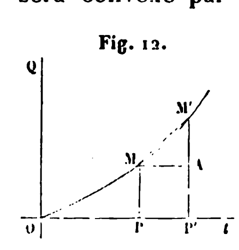


Fig. 12.

Si l'on suppose que le point M' se rapproche indéfiniment de M, la sécante MM' devient tangente au point M, et $\frac{Q'-Q}{t'-t}$ converge vers la limite $\frac{dQ}{dt}$. Cette limite, que nous nommerons la *chaleur spécifique vraie à $t°$*, exprime la chaleur qu'absorbe l'unité de poids du corps pour passer de t à $t+1°$, si l'on suppose, ce qui est sensiblement vrai, que pour cette variation de température la courbe se confond avec sa tangente.

On a, d'après l'équation (1),

$$(2) \qquad \frac{dQ}{dt} = a + 2bt + 3ct^2 + \ldots.$$

ı borne la formule à trois termes, il faudra, pour déter-les trois coefficients, au moins trois mesures calorimé-s effectuées entre zéro et des températures t, t', t''. Re-ıons d'ailleurs qu'après avoir trouvé ces coefficients et ɔir remplacés dans l'équation (1), celle-ci n'exprimera les s de Q qu'entre les limites de température zéro et t'', et formule (2) ne pourra servir au calcul de la chaleur spé-ɛ vraie qu'entre les mêmes limites.

ɛUR SPÉCIFIQUE DE L'EAU. — M. Regnault ([1]) a fait les es convenables pour un grand nombre de corps liquides. ıu'il importait le plus d'étudier, l'eau, fut l'objet d'expé-s spéciales. Sans les décrire complétement, nous nous rons à dire que l'eau était contenue dans une chaudière ɔacité égale à 300^{lit} environ, dans laquelle on exerçait ression inférieure ou supérieure à celle de l'atmosphère nettant en communication avec un réservoir rempli d'air ou comprimé. On put ainsi faire bouillir cette eau à des ratures constantes, ou très-faibles, ou très-élevées. Au nt de l'observation, on en faisait passer un poids déter-lans un calorimètre dont on mesurait le réchauffement. ɛpériences furent continuées jusqu'à une température de ɛt l'on trouva, pour exprimer la chaleur absorbée depuis ısqu'à t, la formule

$$Q = t + 0,00002\,t^2 + 0,0000009\,t^3.$$

séquemment la chaleur spécifique vraie est

$$\frac{dQ}{dt} = 1 + 0,0004\,t + 0,0000027\,t^2.$$

ɛux formules donnent les valeurs suivantes à diverses ratures :

---

(1) ɛGNAULT, *Relation des expériences*, t. Ier, p. 729, et *Mémoires de l'Aca-ɛs Sciences*, t. XXI.

Thermomètre à air. t	Chaleur spécifique de l'eau. Q	$\frac{dQ}{dt}$
0°	0,000	1,0000
20	20,010	1,0012
40	40,051	1,0030
60	60,137	1,0056
80	80,282	1,0089
100	100,500	1,0130
120	120,806	1,0177
140	141,215	1,0232
160	161,741	1,0294
180	182,398	1,0364
200	203,200	1,0440
230	234,708	1,0568

Plus tard, MM. Pfaundler et Platter (¹) crurent établir que la chaleur spécifique de l'eau éprouve au voisinage de 4° des perturbations importantes. Presque aussitôt, M. Hirn (²), d'une part, MM. Jamin et Amaury (³), de l'autre, montrèrent que la température du maximum de densité de l'eau n'est accompagnée d'aucune variation particulière de la chaleur spécifique, et que celle-ci est représentée, même entre zéro et 10°, par une courbe régulière, analogue à celle que M. Regnault a tracée pour un intervalle de température beaucoup plus considérable.

MM. Jamin et Amaury ont opéré par la méthode de comparaison électrique qui a été décrite ci-dessus (p. 24). Ils échauffaient, par le passage d'un courant, 350gr d'eau contenus dans un calorimètre dont le poids, évalué en eau, était de 9gr. On portait d'abord le calorimètre à la température à laquelle on voulait opérer, et on le plaçait dans une enceinte à température égale. On élevait alors, à l'aide du courant, la température du calorimètre et de l'enceinte d'une petite quantité Δt, et l'on mesurait l'intensité du courant, à l'aide d'une boussole des tan-

(¹) Pfaundler et Platter, *Ann. de Poggendorff*, t. CXL, p. 575, et t. CXLI, p. 537.

(²) Hirn, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 592 et 831.

(³) Jamin et Amaury, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 661.

ntes. Soient r la résistance de la spirale du calorimètre à ro, α la fraction de sa valeur dont elle varie pour une éléva- n de température de 1°, K un coefficient particulier à la bous- le des tangentes sur laquelle on a mesuré la déviation δ, en- ı P le poids de l'eau (et du calorimètre évalué en eau) :hauffée, on a

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{K r (1 + \alpha t) \tan^2 \delta}{P \Delta t}.$$

e coefficient K se détermine par une expérience faite à zéro, n remarquant que l'on doit avoir $\left(\frac{\Delta Q}{\Delta t}\right)_0 = 1$.

Voici les résulats d'une série d'expériences :

Température t.	$\frac{\Delta Q}{\Delta t}$ observé.	calculé.
8°,97	1,0022	1,0099
13,39	1,0101	1,0169
17,35	1,0186	1,0194
20,81	1,0184	1,0234
23,77	1,0263	1,0268
26,37	1,0287	1,0299
27,69	1,0314	1,0314
33,55	1,0377	1,0383
40,76	1,0455	1,0469
47,05	1,0569	1,0546
52,50	1,0585	1,0613
57,69	1,0740	1,0677
62,76	1,0782	1,0741
67,35	1,0833	1,0801
71,42	1,0965	1,0853
75,80	1,0916	1,0910

Les nombres de la dernière colonne ont été calculés par la rmule

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{1}{1 - 0,00110 t} = 1 + 0,00110 t + 0,0000012 t^2.$$

Comme les expériences se rapportent à des intervalles de

température Δt très-petits, on peut, sans inconvénient, passer à limite et écrire

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{dQ}{dt}.$$

La quantité de chaleur Q nécessaire pour échauffer de zéro à t 1^{kg} d'eau sera dès lors représentée par la formule

$$Q = t\left(1 + \frac{0{,}00110\,t}{2} + \frac{0{,}0000012\,t^2}{3}\right).$$

Cette valeur de Q correspond à une variation assez rapide de la chaleur spécifique. Dans toutes les déterminations opérées par la méthode des mélanges, il sera nécessaire de tenir compte de cette variation; dès que la température du calorimètre sera notablement supérieure à zéro. Le calcul ne souffre d'ailleurs aucune difficulté.

RÉSULTATS RELATIFS AUX AUTRES SUBSTANCES. — *Liquides.* — M. Regnault avait d'abord appliqué la méthode du refroidissement à l'étude de la chaleur spécifique d'un certain nombre de liquides [1]; mais il a fait des expériences bien plus nombreuses et plus complètes [2] avec l'appareil dessiné (*Pl. I, fig.* 1). Il faisait en général au moins trois mesures de $Q' - Q$: 1° entre une température très-basse t_1 (— 35° environ, et la température ambiante θ; 2° entre θ et le point t_2 d'ébullition du liquide ; 3° entre θ et une température t_3 sensiblement moyenne entre θ et t_2.

Ces expériences servaient à déterminer les coefficients a, b, c de la formule

$$Q = a + bt + ct^2,$$

à l'aide de laquelle on calculait ensuite la chaleur spécifique vraie aux diverses températures. On verra par le tableau suivant que celle-ci augmente rapidement avec t.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, p. 347.

(2) *Sur la chaleur spécifique des liquides à diverses températures*, dans la *Relation des expériences*, etc., t. II, p. 262, et *Mémoires de l'Académie*, t. XXVI.

'haleur spécifique des liquides, d'après M. Regnault.

	ESSENCE de térébenthine.	ALCOOL.	SULFURE de carbone.	ÉTHER.	CHLOROFORME.
	$\log a =$ $\bar{1},6133977$ $\log b =$ $\bar{4},7919279$ $\log c =$ $\bar{6},1229947$	$\log a =$ $\bar{1},7384166$ $\log b =$ $\bar{3},0499296$ $\log c =$ $\bar{6},3436027$	$\log a =$ $\bar{1},3714961$ $\log b =$ $\bar{5},9112397$ "	$\log a =$ $\bar{1},7234538$ $\log b =$ $\bar{4},4711026$ "	$\log a =$ $\bar{1},3661435$ $\log b =$ $\bar{5},7051430$ "
'ÉRA-RE.	$\frac{dQ}{dt}$	$\frac{dQ}{dt}$	$\frac{dQ}{dt}$	$\frac{dQ}{dt}$	$\frac{dQ}{dt}$
30	"	"	0,23034	0,51126	0,22931
20	0,38421	0,505315	"	"	"
0	0,41058	0,547541	0,23523	0,52901	0,23235
20	0,43376	0,595062	"	"	"
30	"	"	0,24013	0,54676	0,23539
60	0,47056	0,705987	"	"	0.23843
80	0,484187	0,769381	"	"	"
120	0,501877	"	"	"	"
160	0,506823	"	"	"	"

	$\log a$	$\log b$
er iodhydrique...........	$\bar{1},2085549$	$\bar{5},9164183$
er cyanhydrique..........	$\bar{1},7063600$	$\bar{3},1032095$
er acétique..............	$\bar{1},7221498$	$\bar{4},7186791$
ıeur des Hollandais.......	$\bar{1},4656676$	$\bar{4},3420165$
orure de carbone C^2Cl^4....	$\bar{1},2066106$	$\bar{5},9570618$
rolène..................	$\bar{1},6203828$	$\bar{4},6529106$
tone.....................	$\bar{1},7045201$	$\bar{4},5982214$

ıutons que M. Hirn (¹) a étudié les chaleurs spécifiques vers liquides : l'alcool, l'éther, le chlorure et le sulfure de

(¹) HIRN, *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. X, p. 63.

carbone, l'essence de térébenthine, à des températures supérieures à celles de leur ébullition. L'alcool, dont la chaleur spécifique croît très-vite avec la température, posséderait à 160°, d'après M. Hirn, une chaleur spécifique vraie égale à 1,11389, c'est-à-dire supérieure à celle de l'eau à 100°. Ces questions difficiles appellent évidemment de nouvelles recherches.

Solides. — La variation de la chaleur spécifique des solides avec la température a d'abord été étudiée par Dulong et Petit (1). Les tableaux suivants résument leurs expériences:

Chaleur spécifique moyenne d'après Dulong et Petit.

	De 0 à 100°.	De 0 à 300°.
Fer	0,1088	0,1218
Mercure	0,0330	0,0350
Zinc	0,0927	0,1015
Antimoine	0,0507	0,0549
Argent	0,0557	0,0611
Cuivre	0,0949	0,1013
Verre	0,1770	0,1900

Chaleur spécifique moyenne d'après Dulong et Petit.

Plomb	de − 77°,35 à + 10°	0,03065
	de + 10,00 à + 100	0,0313
Phosphore	de − 77,55 à + 10	0,1740
	de − 21,00 à + 10	0,1788
	de + 10,00 à + 30	0,1887

Les recherches publiées depuis Dulong et Petit au sujet des solides sont moins nombreuses et moins complètes que celles que nous avons eues à signaler pour les liquides. Citons toutefois les nombres obtenus par Bède (2), par Byström (3), sur la variation de la chaleur spécifique du fer, du cuivre, de l'étain, du plomb, du zinc, de la fonte, de l'acier, de l'argent et du phos-

(1) DULONG et PETIT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. VII, p. [illegible] et t. X, p. 395.

(2) BÈDE, *Mémoires couronnés de l'Académie de Bruxelles*, t. XXVII.

(3) BYSTRÖM, *Berliner Berichte über die Fortschritte der Physik*, für [illegible]

ne. Tous ces corps entre zéro et 300° ont montré une augmentation notable de leur chaleur spécifique.

Mais les résultats récemment obtenus par F. Weber [1], relativement à la chaleur spécifique du carbone, du bore et du silicium, sont particulièrement dignes de fixer notre attention. Le diamant et les autres variétés de carbone ont à la température ordinaire des chaleurs spécifiques beaucoup trop faibles pour obéir à la loi de Dulong et Petit, que nous énoncerons bientôt; mais leur capacité calorifique croît rapidement par l'élévation de la température, comme on le voit par le tableau suivant, relatif au diamant :

Température t.	Chaleur spécifique moyenne de zéro à t.	Chaleur spécifique vraie à t.
0	0,0947	0,0947
50	0,1159	0,1435
100	0,1432	0,1905
200	0,1883	0,2791

La chaleur spécifique est représentée exactement dans ces limites par la formule empirique

$$\frac{dQ}{dt} = 0,0947 + 0,000984\,t - 0,00000036\,t^2.$$

De zéro à 200° les recherches ont été effectuées à l'aide du calorimètre de glace de Bunsen; mais, pour des températures plus hautes, on a employé le calorimètre à eau, et les déterminations sont un peu incertaines [2]; la chaleur spécifique vraie a paru constante à partir de 600°; sa valeur à 985° est 0,4589; à −50° elle serait seulement 0,0635. Elle varie donc du simple au septuple dans l'intervalle accessible à l'expérience.

---

[1] F. Weber, *Annales de Poggendorff*, t. CLIV, p. 367 et 553 (voir *Journal de Physique*, t. Ier, p. 400, et t. V, p. 229).

[2] Pour déterminer la température, l'auteur chauffait côte à côte, avec le tube contenant le diamant, un deuxième tube identique contenant un poids connu de platine; les deux tubes étaient plongés en même temps dans l'eau du calorimètre. On admettait comme exacte la formule donnée par Pouillet pour représenter la quantité de chaleur nécessaire pour porter à $t°$ 1gr de platine.

Le bore a fourni des résultats analogues. Quant au silicium, sa chaleur spécifique devient invariable à partir de 200°.

INFLUENCE DES CHANGEMENTS DE DENSITÉ ET D'ÉTAT PHYSIQUE. — Il n'y a point à s'occuper de cette question pour les liquides, puisque leur densité est sensiblement invariable; mais il faut l'étudier pour les solides. En général, la chaleur spécifique des solides diminue quand leur densité augmente ; mais les variations qu'elle éprouve sont le plus souvent négligeables : par exemple, elle demeure la même pour l'acier et le métal des cymbales, ductiles ou écrouis, pour le plomb et l'étain comprimés ou non au balancier, pour les larmes bataviques trempées ou recuites.

Mais, à côté de ces exemples où la capacité calorifique varie peu, il en est d'autres où elle change beaucoup. Elle est 0,9501 pour le cuivre recuit et 0,9360 pour le cuivre écroui, et les différences sont bien plus importantes en général pour les corps susceptibles de se présenter sous plusieurs états physiques distincts. La chaleur spécifique est, il est vrai, la même pour le sélénium vitreux et amorphe. Mais le carbonate de chaux a pour chaleur spécifique 0,2085 à l'état d'arragonite ou de spath, 0,2148 à l'état de craie et 0,2158 à l'état de marbre. On a de même, d'après M. Regnault, pour les chaleurs spécifiques du soufre sous divers états :

Soufre naturel cristallisé..............	0,1776
Soufre fondu depuis deux ans..........	0,1764
Soufre fondu depuis deux mois....	0,1803
Soufre fondu récemment..............	0,1844

En ce qui concerne le charbon, toutes les variétés opaques ont, d'après les recherches de F. Weber, la même chaleur spécifique de degré en degré. Si l'on avait précédemment attribué une plus grande capacité au charbon poreux qu'au charbon compacte, cela tient à ce que le charbon poreux dégage de la chaleur en s'imbibant d'eau : il faut l'enfermer dans une ampoule de verre, et il présente alors la même capacité que le graphite, par exemple. M. Regnault a trouvé pour les diverses

riétés de charbon compacte, aux températures ordinaires, es valeurs presque identiques :

Coke de houille	0,20085
Graphite	0,20187
Charbon de cornues	0,20360

es valeurs croissent avec la température, et au rouge, où le iamant ne se distingue plus du carbone amorphe par ses proriétés optiques, M. Weber affirme que toutes les variétés de arbone ont la même chaleur spécifique.

Ce dernier résultat, toujours d'après M. Weber, s'étendrait probablement à tous les corps polymorphes.

D'après ce qui précède, on prévoit bien que la capacité calorifique des corps doit changer quand ils passent de l'état solide à l'état liquide ou à l'état gazeux, puisqu'ils ne peuvent affecter ces trois états qu'en prenant des densités, des constitutions moléculaires et des températures très-différentes. En général, la chaleur spécifique à l'état solide est beaucoup plus faible qu'à l'état liquide; et, quand le corps devient gazeux, il prend de nouveau une capacité plus faible, comparable et parfois presque identique à celle qu'il possédait à l'état solide. Voici un tableau qui justifie cette conclusion :

	Chaleur spécifique moyenne à l'état		
	solide.	liquide.	gazeux.
Brome	0,08432	0,107	0,05552
Eau	0,474	1,000	0,477
	0,504	»	»
Mercure	0,03136	0,3332	»
Phosphore	0,1740	0,2405	»
	0,1887	»	»
Étain	0,05623	0,0637	»
Bismuth	0,0308	0,0363	»
Plomb	0,0314	0,0402	»
Azotate de soude	0,2782	0,413	»
Azotate de potasse	0,23875	0,3318	»

On le voit, nos connaissances sur les lois d'après lesquelles rie la chaleur spécifique d'un corps sous les divers états qu'il

peut nous présenter sont encore très-restreintes. Nous ne possédons pas d'expériences sur la variation de cet élément avec la pression, et nous ne connaissons que d'une manière imparfaite, et pour un petit nombre de substances, la variation qu'il éprouve par l'élévation de la température. La théorie est à cet égard plus avancée et il est à désirer que l'on réalise de nouvelles et nombreuses déterminations, dont quelques-unes présentent malheureusement les plus graves difficultés pratiques.

LOIS DES CAPACITÉS ATOMIQUES.

Puisque les capacités calorifiques changent et que la composition chimique ne varie pas avec l'état physique des corps, il peut paraître superflu de chercher s'il existe une relation générale entre ces capacités et le poids des atomes : c'est cependant ce que nous allons faire, mais avec cette restriction essentielle de considérer les substances dans l'état où elles possèdent les chaleurs spécifiques les moins variables possible ; or ce n'est point quand elles sont liquides ni quand, étant solides ou gazeuses, elles s'approchent de leur terme de fusion ou de liquéfaction. Nous les considérerons, pour le moment, à l'état solide et à une température telle que la variation de la chaleur spécifique soit la plus petite possible pour une élévation notable de la température.

LOI DE DULONG ET PETIT. — Dulong et Petit (¹) ont énoncé la loi suivante : *Le produit* AC *de la chaleur spécifique* C *par l'équivalent chimique* A *d'un corps simple quelconque est un nombre constant.*

Si l'on admet que les équivalents des corps simples représentent le poids d'un nombre égal d'atomes de ces corps, le produit de l'équivalent par la chaleur spécifique exprime la *chaleur spécifique atomique,* c'est-à-dire la chaleur nécessaire pour échauffer de 1° le même nombre d'atomes de tous les corps simples. La loi précédente peut donc se traduire par

(¹) DULONG et PETIT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. X, p. 395.

suivant qui en fait comprendre toute l'importance :
*ne même quantité de chaleur pour échauffer éga-
n atome de tous les corps simples.*
périences de Dulong et Petit étaient trop peu nom-
our démontrer cette loi ; celles de M. Regnault [1],
t exécutées sur une échelle beaucoup plus étendue,
oir qu'elle s'applique à tous les corps simples. Voici
ats. Les équivalents A sont ceux que l'on obtient en
lui de l'oxygène égal à 100 [2].

	C	A	AC
im....	0,16956	245,00	41,642
....	0,2934	143,60	42,175
....	0,11379	339,21	38,597
. .. .	0,09555	403,23	38,526
....	0,09515	395,70	37,809
m......... ..	0,05669	696,77	39,502
n............ . .	0,03063	1244,20	38,149
....	0,05701	675,80	38,527
:........ . . .	0,08140	470,04	38,201
....	0,03140	1294,50	40,647
ine.....	0,05077	806,45	40,944
....	0,05623	735,29	41,345
....	0,1086	369,68	40,160
....	0,06190	677,84	41,960
....	0,10694	368,99	39,468
e liquide... .. .	0,03332	1265,82	42,149
....	0,03243	1233,50	39,993
im.........	0,05927	665,90	39,468
fondu....... , .	0,03259	1233,50	40,190
....	0,03244	1243,01	40,328
....	0,20259	201,17	40,754
m	0,0837	494,58	41,403
....	0,05155	801,76	41,549

---

[1] ULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 5, et XXVI, p. 261 et 268; t. XLVI, p. 257; t. LXIII, p. 5; t. LXVII,

[2] n rapporte les équivalents à celui de l'hydrogène pris pour unité, u produit constant a pour valeur moyenne 6,38 et oscille de 5,87) à 6,87 (iode).

	C	A	AC
Iode	0,05412	789,75	42,703
Brome solide	0,08432	489,10	41,200
Phosphore	0,1887	196,14	37,024
Charbon (¹)	0,4589	76,44	35,078
Aluminium	0,2181	170,98	37,290
Manganèse	0,1217	325,00	39,550
Tungstène	0,03342	1150,00	38,430
Moyenne			40,165

On voit par ce tableau que les produits de la chaleur spécifique par l'équivalent de tous les corps simples sont, à une exception près, compris entre 37 et 42, et, bien qu'ils ne soient pas identiques, ils sont néanmoins assez rapprochés les uns des autres pour qu'on doive admettre comme exacte la loi que nous avons énoncée. On concevra aisément que l'on ne pouvait espérer un accord plus satisfaisant, si d'une part on considère qu'il est difficile de préparer des corps purs, et si l'on se rappelle d'un autre côté que la chaleur spécifique moyenne des substances change avec leur état moléculaire et avec les limites de température entre lesquelles on la détermine. Pour qu'une relation mathématiquement exacte pût être constatée entre les équivalents, qui sont immuables, et les capacités qui sont soumises à des causes de variation si nombreuses, il faudrait évidemment qu'on pût amener toutes les substances à un état physique identique; mais cela est absolument impossible. On approche de cet état en les prenant solides et assez loin de leur point de fusion pour que les capacités moyennes soient à peu près constantes; mais on n'évite point les perturbations qui viennent de l'état moléculaire : par exemple, le soufre ne satisfait à la loi précédente que lorsqu'il a été récemment fondu, et le charbon qu'à très-haute température.

Outre cela la loi n'est satisfaite que si l'on prend, pour équivalents des corps, ceux qui sont indiqués dans la deuxième colonne du tableau ci-dessus, et qui sont bien ceux que la plu-

(¹) La chaleur spécifique indiquée est celle donnée pour le charbon à 900° par M. Weber.

t des chimistes désignent aujourd'hui sous le nom de *poids miques*. Le carbone, le bore et le silicium, qui faisaient extion à cette loi, y sont rentrés depuis les recherches de Weber sur la chaleur spécifique de ces corps à haute tempéıre, et l'on peut dire désormais que la loi de Dulong et Petit générale, et doit être admise, en attribuant les divergences perturbations qui affectent les chaleurs spécifiques.

OI DE NEUMANN. — En étudiant des sulfates $SO^3 RO$, M. Neunn (1) trouva que les produits des chaleurs spécifiques par équivalents de ces composés demeurent constants quand remplace une base par une autre. Il montra de même que haleur atomique est constante pour les carbonates $CO^2 RO$, is qu'elle a des valeurs différentes pour les sels formés avec acides différents. Cette étude fut reprise et cette loi fut ıéralisée par M. Regnault (2).

l examina d'abord des alliages métalliques formés directent en proportions atomiques. Si nous désignons par A, A', ... les équivalents des métaux qui constituent l'alliage ısidéré, par n, n', n'', ... les nombres de ces équivalents nbinés, $nA + n'A' + n''A'' + \ldots$ sera la formule chimique composé, et $\dfrac{nA + n'A' + n''A'' + \ldots}{n + n' + n'' + \ldots}$ sera ce que nous mmerons son *équivalent moyen*. M. Regnault trouva que le duit de cet équivalent moyen par la chaleur spécifique est roximativement égal à 40 comme pour les corps simples. utefois cette loi ne se justifie que si les alliages observés ıt loin de leur point de fusion; elle ne se maintient pas quand commencent à se ramollir entre les températures où on les te pour déterminer leurs capacités (3). Cela était évident, squ'en éprouvant une fusion partielle ils absorbent de la char latente.

---

(1) NEUMANN, *Annales de Poggendorff*, t. XXIII, p. 1.

(2) REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. Ier, p. 129.

(3) Par exemple, pour les amalgames et pour les alliages fusibles de bismuth, in et de plomb, tels que Bi^2Sn^2Pb. Le produit AC devient alors beaucoup fort. L'amalgame HgSn a donné AC = 72,97.

	Alliages.	
	C	AC
$PbSn$	0,04073	41,34
$PbSn^2$	0,04506	41,53
$PbSb$	0,03880	40,76
$BiSn^2$	0,04504	42,05
$BiSn^2Sb$	0,04621	41,67
$BiSn^2SbZn^2$	0,05657	41,61

M. Regnault examina ensuite des substances très-diverses classées en groupe de même formule chimique : par exemple des oxydes, des sulfures, des chlorures, des bromures ou de iodures et enfin des sels. Avant de discuter les résultats, nous allons les résumer dans les tableaux suivants :

Capacités atomiques des corps composés.

SUBSTANCES.	CHALEUR spécifique C	POIDS atomique A	PRODUIT AC
	OXYDES, RO.		
e de plomb fondu.......	0,05089	1394,5	70,94
mercure........... ...	0,05179	1365,8	70,74
e de manganèse.........	0,15701	445,9	70,01
cuivre......	0,14201	495,7	70,39
nickel............. ...	0,15885	469,6	74,60
....	0,24394	258,4	63,03
zinc....................	0,12480	503,2	62,77
		Moyenne..........	71,78
	SULFURES, RS.		
ure de fer.............	0,13570	540,3	73,33
le nickel..............	0,12813	570,8	73,15
le cobalt..............	0,12512	570,0	71,34
le zinc................	0,12303	604,4	74,35
le plomb....	0,05086	1495,6	76,00
le mercure.............	0,05117	1467,0	75,06
l'étain.................	0,08365	936,5	78,24
		Moyenne..........	74,49
	OXYDES, R^2O^3.		
ite....................	0,16695	978,4	163,35
r calciné...	0,16814	978,4	164,44
énieux.......	0,12786	1240,1	158,56
chrome...............	0,17960	1003,9	180,01
bismuth.....	0,06053	2960,7	179,22
antimoine.............	0,09009	1912,9	172,34
		Moyenne..........	169,65
	SULFURES, R^2S^3.		
l'antimoine............	0,08403	2216,4	186,21
le bismuth.............	0,06002	3264,2	195,90
		Moyenne..........	191,06

SUBSTANCES.	CHALEUR spécifique C	POIDS atomique A	PRODUIT AC
OXYDES, RO^2.			
Acide stannique	0,09326	935,3	87,23
Acide titanique	0,17164	503,7	86,45
Acide titanique (rutile)	0,17032	503,7	85,79
	Moyenne		86,49
SULFURES, RS^2.			
Pyrite	0,13009	741,6	96,45
Bisulfure d'étain	0,11932	1137,7	135,66
Sulfure de molybdène	0,12334	1001,0	123,46
	Moyenne		118,52
CHLORURES, R^2Cl^2.			
Chlorure de sodium	0,21401	733,0	156,97
Chlorure de potassium	0,17295	932,5	161,19
Chlorure de mercure	0,05205	2974,2	154,80
Chlorure de mercure	0,13827	1234,0	156,83
Chlorure d'argent	0,09109	1794,2	163,42
	Moyenne		158,64
BROMURES, R^2Br^2.			
Bromure de potassium	0,11322	1468,2	166,21
Bromure d'argent	0,07371	2230,0	173,31
Bromure de sodium	0,13842	1269,2	175,65
	Moyenne		171,75
IODURES, R^2I^2.			
Iodure de potassium	0,08191	2068,2	169,38
Iodure de sodium	0,08684	1869,2	162,30
Iodure de mercure	0,03949	4109,3	162,34
Iodure d'argent	0,06159	2929,9	180,45
Iodure de cuivre	0,06869	2369,7	162,81
	Moyenne		167,45

SUBSTANCES.	CHALEUR spécifique C	POIDS atomique A	PRODUIT AC
CHLORURES, RCl^2.			
e baryum	0,08957	1299,5	116,44
e strontium	0,11990	989,9	118,70
e calcium	0,16420	698,6	114,72
e magnésium	0,19460	601,0	118,54
e plomb	0,06641	1737,1	115,35
	Moyenne		116,75
BROMURES, RBr^2.			
e plomb	0,05326	2272,8	121,00
	Moyenne		121,00
IODURES, RI^2.			
lomb	0,04267	2872,8	122,54
nercure	0,04197	2844,1	119,36
	Moyenne		120,95

SELS.	C	AC
	0,23875	302,49
	0,27821	297,13
	0,14352	305,55
	0,19010	207,40
	0,23115	206,21
	0,11285	164,54
	0,14279	164,01
	0,08723	165,39
	0,19656	168,49
	0,22159	168,30
	0,19102	395,79
	0,22833	382,22
ath d'Islande)	0,20858	131,61
	0,11038	135,99
	0,14483	133,58

Si l'on considère en particulier chacun des groupes de corps contenus dans ces tableaux, on trouve que, ***pour tous les composés binaires de même formule, constitués par le même métalloïde uni à des métaux différents, ou pour tous les sels qui ne diffèrent que par le métal, le produit de l'équivalent total par la capacité calorifique est constant.*** Mais le produit de l'équivalent moyen par cette même capacité n'est plus égal à 40, comme cela avait lieu pour les corps simples ou pour les alliages.

En second lieu, si l'on compare les composés binaires de même formule, par exemple les oxydes et les sulfures RO et RS, R^2O^3 et R^2S^3, RO^2 et RS^2, ou bien les chlorures, bromures et iodures de même composition, on voit que les produits correspondants, bien que différant entre eux, ne sont point très-éloignés les uns des autres. On trouve en résumé :

RO.....	71,18	R^2O^3....	169,65	RO^2....	86,49
RS.....	74,49	R^2S^3....	191,06	RS^2....	118,51
R^2Cl^2..	158,64	RCl^2....	116,75		
R^2Br^2..	171,75	RBr^2....	121,00		
R^2I^2....	167,45	RI^2.....	120,95		

On peut conséquemment admettre que, *pour tous les composés de même formule et de constitution chimique semblable, le produit de l'équivalent total par la chaleur spécifique est le même.* Cette loi, qui comprend la précédente, est évidemment moins exacte.

RELATION ENTRE LES CHALEURS ATOMIQUES DU COMPOSÉ ET DE SES ÉLÉMENTS. — M. Wœstyn (¹) a fait une hypothèse très-simple pour déduire la chaleur spécifique d'un composé de celle de ses éléments ; elle consiste à admettre que les corps simples exigent la même quantité de chaleur pour s'échauffer également, soit quand ils sont libres, soit quand ils sont engagés dans une combinaison quelconque.

Si nous désignons par A, a, a', a'', ... les équivalents d'un composé et de ses éléments, et par m, m', m'', ... les nom-

(¹) Wœstyn, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXIII, p. 295.

es d'atômes élémentaires qui entrent dans la combinaison, formule chimique sera

$$A = ma + m'a' + m''a'' + \ldots,$$

t, si l'hypothèse de M. Wœstyn est fondée, on devra avoir, en ésignant par C, c, c', c'' les chaleurs spécifiques du composé t de ses éléments,

$$AC = mac + m'a'c' + m''a''c'' + \ldots.$$

Cette relation est en effet justifiée par les expériences de I. Regnault. Elle l'est d'abord par les alliages, car chacun es métaux qui les composent ayant des chaleurs atomiques c, $a'c'$, $a''c''$, ..., sensiblement égales entre elles et à 40, la ormule devient

$$\frac{AC}{m + m' + m'' + \ldots} = 40,$$

e qui est précisément la loi énoncée par M. Regnault. En econd lieu, M. Wœstyn trouve une autre vérification de son ypothèse en calculant la capacité atomique des sulfures, des romures et des iodures : le résultat de ce calcul est conforme l'expérience.

Ainsi justifiée, l'hypothèse précédente permet de calculer la apacité atomique d'un corps simple solide quand elle n'est pas onnue, par exemple celle de l'oxygène. Il suffit de considérer ne combinaison $R^m O^n$ de cet oxygène et de mesurer les capaités C du composé et c_1 du radical R. En désignant par x celle e l'oxygène, on a

$$(R^m O^n)\,C = mRc_1 + nOx,$$

t l'on peut calculer Ox. C'est de cette manière que l'on a déuit les capacités atomiques de l'oxygène et du chlore dans e tableau suivant :

OXYGÈNE		CHLORE	
composé.	produit Ox.	composé.	produit $Cl y$.
PhO	30,293	$AgCl^2$	43,188
HgO	27,661	Cu^2Cl^2	40,566
F^2O^3	28,71	Sn^2Cl^2	39,122
Sb^2O^3	30,15	$ZnCl^2$	38,342
Pb^2O^3	28,90	$HgCl^2$	37,765
Bi^2O^3	29,72	$PbCl^2$	37,351
Sb^2O^3	30,15	Sn^2Cl^3	39,012
$2\,FeO\,Fe^3O^3$	30,52	Moyenne.....	39,335
Moyenne.....	29,513		

Il est remarquable de voir que les capacités atomiques de l'oxygène et du chlore ainsi calculées sont constantes; de plus, la seconde est sensiblement égale à celle de tous les autres corps simples, mais la première en diffère notablement. D'ailleurs, il est difficile de voir dans la loi de Wœstyn autre chose qu'une loi empirique.

Toutefois, nous ne pouvons nous dispenser de mentionner d'autres recherches entreprises dans le même ordre d'idées, notamment celles de M. H. Kopp ([1]), qui a publié de nombreuses déterminations relatives à la chaleur spécifique des corps pris à l'état solide. M. Kopp pense que, contrairement à la loi de Dulong et Petit, le produit AC de la chaleur spécifique à l'état solide par l'équivalent n'est pas rigoureusement constant, mais possède des valeurs variables d'un corps simple à un autre : cette capacité calorifique se conserverait sans variation dans les combinaisons. M. Kopp a vérifié notamment le fait curieux, annoncé par Garnier ([2]), que la chaleur spécifique de l'eau solide, déduite de la mesure de la chaleur spécifique de nombreux sels hydratés, est identique à celle de la glace.

([1]) H. Kopp, *Annales de Liebig*, Supplementband, III, p. 1 et 289.

([2]) Garnier, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXV, p. 378.

CHAPITRE III.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES GAZ.

Chaleur spécifique des gaz sous pression constante. — Expériences de Delaroche et Bérard. — Méthode des températures stationnaires. — Méthode des températures variables. — Chaleurs spécifiques rapportées à l'eau. — Résultats. — Expériences de M. Regnault : 1° Courant de gaz. — 2° Échauffement du gaz. — 3° Calorimètre. — Mode d'expérimentation. — Résultats. — Influence de la pression et de la température.

Chaleur spécifique des gaz sous volume constant. — Rapport des deux chaleurs spécifiques. — Expériences de Clément et Desormes. — Expériences de M. Jamin. — Lois des capacités calorifiques des gaz.

Le volume d'un gaz peut varier par suite de la variation de sa force élastique, ou de sa température. Réciproquement, quand on échauffe un gaz, il peut se dilater librement sans changer de pression, ou conserver son volume en acquérant une pression de plus en plus considérable. Rien ne prouve *a priori* que ces deux modes d'échauffement correspondent à des absorptions de chaleur égales, et il y a lieu de déterminer séparément, et par la voie de l'expérience, la chaleur spécifique des gaz *sous pression constante* C, et leur chaleur spécifique à volume constant *c*.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES GAZ SOUS PRESSION CONSTANTE.

Pour mesurer la chaleur spécifique à pression constante, on a suivi la méthode générale des mélanges; mais elle présente ici de bien plus grandes difficultés que précédemment; car, la densité des gaz étant très-faible, il faut faire passer ces corps

pendant longtemps dans le calorimètre avant d'obtenir un réchauffement notable. Pendant ce temps toutes les causes perturbatrices exercent leur influence, et, comme elles sont sensiblement égales ou même supérieures à l'action réchauffante du gaz, il faut déduire la capacité de celui-ci d'un effet très-complexe dans lequel elle n'entre que pour une faible part. Nécessairement toutes les erreurs de la détermination se reportent sur le résultat que l'on cherche ([1]).

Les premières déterminations exactes que l'on ait effectuées sont celles de Delaroche et Bérard.

EXPÉRIENCES DE DELAROCHE ET BÉRARD ([2]). — Un vase de Mariotte M produit un écoulement d'eau qui se déverse dans le flacon A (*fig.* 13). En pénétrant dans ce flacon, l'eau chasse l'air qui s'y trouve enfermé et l'envoie par un tube H dans un ballon C. Ce ballon contient une vessie remplie du gaz sur lequel on veut opérer, qui s'écoule par un tube D et passe dans un manchon P qui est échauffé par de la vapeur d'eau.

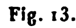
Au sortir du manchon, où il a pris une température T, le gaz pénètre dans un calorimètre G, c'est-à-dire dans un vase en cuivre plein d'eau, et il circule à travers un serpentin dont la longueur est de $1^m,50$. Là il se refroidit et échauffe l'eau.

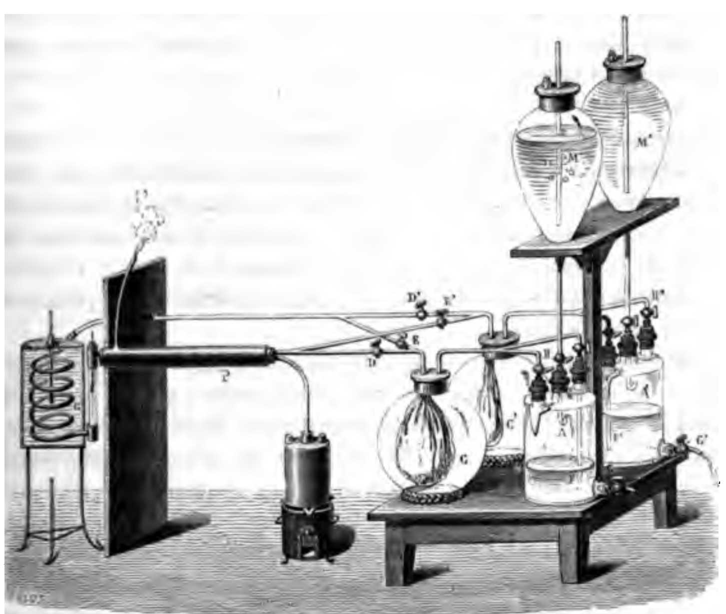
Il revient par un tube D′ dans une vessie vide contenue comme la première dans un ballon C′; il la gonfle, et par le tube F′ il chasse l'air du ballon C′ dans le flacon A′. Enfin l'eau de ce flacon A′ s'écoule par un robinet G′ situé au même niveau que l'extrémité F′. On peut voir que tous ces courants de gaz sont constants, puisqu'ils se font sous l'action d'une pression qui est toujours la même.

([1]) Les principales recherches sur la chaleur spécifique du gaz, antérieures à celles de Delaroche et Bérard, sont celles de Crawford, de Leslie, de Lavoisier et Laplace (*Œuvres de Lavoisier*, t. II), enfin de Gay-Lussac (*Mémoires de la Société d'Arcueil*, t. Ier, p. 180; *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXXXI, p. 98.) Le procédé de Gay-Lussac consistait à observer la température finale du mélange de volumes égaux de deux gaz, l'un échauffé de t° au-dessus de la température ambiante, l'autre refroidi d'une quantité à peu près égale. *Voir*, pour plus de renseignements, le Mémoire de M. Regnault.

([2]) DELAROCHE et BÉRARD, *Annales de Chimie*, 1re série, t. LXXXV, p. 72.

Quand tout le gaz contenu dans la première vessie s'est rendu dans la deuxième, on change le sens du mouvement en changeant le sens de tous les robinets des flacons A et A'. Le gaz marche alors dans une direction contraire, mais avec la même pression, et il revient de la vessie C' à la vessie C.


Fig. 13.



Mais, afin de faire toujours passer le gaz par le manchon P, qui est destiné à l'échauffer, il y a dans le trajet quatre robinets D, E, D', E'. Dans la deuxième phase de l'expérience, le gaz passe de C' en E' pour aller au manchon et au calorimètre, et il revient par le robinet E dans la vessie C.

Grace à cette disposition, une petite quantité de gaz peut servir pendant aussi longtemps qu'on le veut et produire le même effet qu'une masse beaucoup plus considérable qui ne passerait qu'une seule fois dans le calorimètre. On déterminait le volume qui était mis en circulation par la quantité d'eau

qui s'était écoulée, et, comme on connaissait la quantité du gaz, on pouvait déterminer son poids.

Toute la chaleur cédée au calorimètre n'est pas celle que lui apporte le gaz; il lui en arrive par le rayonnement des parties échauffées et par la conductibilité du tube qui le joint au manchon. Pour diminuer cette cause d'erreur autant que possible, le manchon et le calorimètre furent installés dans deux salles différentes, et le tube de jonction, qui n'est pas représenté dans la figure, passait à travers la cloison. Il était en verre, par conséquent peu conducteur; il n'avait que $0^m,02$ de longueur et se trouvait maintenu simplement par pression contre les orifices des deux appareils qu'il était chargé de réunir. Enfin on détermina l'échauffement anormal du calorimètre par une expérience préliminaire qui consistait à échauffer le manchon, à ne point faire passer le gaz et à mesurer l'augmentation finale de température. On la trouva égale à $2^\circ,6$. Ce résultat permit de calculer la chaleur amenée par conductibilité, comme on le verra bientôt.

On peut mesurer dans le manchon la température de la vapeur; mais on ne sait point aussi exactement quelle est celle du gaz quand il arrive dans le calorimètre. Pour la déterminer, on avait placé dans l'appareil un tube de jonction provisoire qui est représenté dans la figure et qui renferme un thermomètre. On trouva que, le mnchon étant à $95^\circ,6$, ce thermomètre marquait seulement $92^\circ,6$. Mais cette dernière température doit être trop faible, car le thermomètre rayonne à travers le tube de verre, et par conséquent la température s'abaisse. Pour tenir compte de cette circonstance autant que possible, on prit la moyenne entre $95^\circ,6$ et $92^\circ,6$ pour exprimer la température T du gaz à son entrée dans le calorimètre.

On voit par là combien Delaroche et Bérard se sont préoccupés des causes d'erreur inhérentes à leur mode d'expérimentation et avec quel soin ils ont cherché à les corriger. On ne peut se dissimuler toutefois que ces corrections sont bien insuffisantes; mais, sans nous y arrêter pour le moment, nous allons entrer dans le détail des expériences.

MÉTHODE DES TEMPÉRATURES STATIONNAIRES. — Supposons que

on fasse circuler indéfiniment dans l'appareil un gaz déterminé avec une vitesse constante. Soit P le poids de ce gaz T qui s'écoule pendant chaque unité de temps; le calorimètre s'échauffera peu à peu et finira par atteindre une température stationnaire θ. A partir de ce moment, il perdra par rayonnement pendant chaque minute ce qu'il gagne par l'effet du gaz et par la conductibilité. La chaleur cédée par le gaz est PC$(T-\theta)$; celle qui vient par conductibilité peut être considérée comme constante et désignée par K. Le gain total est donc

$$PC(T-\theta)+K.$$

D'un autre côté, si t est la température de l'enceinte, la perte par rayonnement peut se représenter par $h(\theta-t)$, et l'on a

$$PC(T-\theta)+K=h(\theta-t).$$

Or on a trouvé précédemment que, si le gaz ne passe pas dans le calorimètre, l'excès de température finale $\theta-t$ devient égal à 2°,6; on a donc, en faisant $P=0$,

$$K=h(2^\circ,6),$$

et, en remplaçant K par cette valeur dans l'équation précédente, elle devient

$$PC(T-\theta)=h(\theta-2^\circ,6-t).$$

En répétant l'expérience avec de l'air, on obtiendra de même

$$P'C'(T'-\theta')=h(\theta'-2^\circ,6-t'),$$

et divisant

$$\frac{C}{C'}=\frac{P'}{P}\,\frac{\theta-2^\circ,6-t}{\theta'-2^\circ,6-t'}\,\frac{T'-\theta'}{T-\theta}.$$

On trouve donc ainsi le rapport de la capacité calorifique d'un gaz à celle de l'air.

Pour faire l'expérience comme nous venons de le dire, il faut attendre que le calorimètre atteigne sa température maximum; mais, pour abréger l'opération, Delaroche et Bérard chauffaient ce calorimètre avec une lampe à alcool jusqu'à lui donner une température initiale un peu inférieure au maximum θ; et, faisant passer le gaz, ils observaient le réchauffe-

ment de l'appareil. Quand le thermomètre ne montait plus que de $\frac{1}{10}$ de degré en dix minutes, ils notaient la température θ_1. Ils recommençaient ensuite l'observation en partant d'une température initiale supérieure à θ, en suivant le refroidissement du calorimètre pendant le passage du gaz, et en notant la température θ_2 quand l'abaissement de température se réduisait à $\frac{1}{10}$ de degré pendant la même durée de dix minutes. La moyenne de θ_1 et θ_2 était prise pour exprimer la température stationnaire θ.

MÉTHODE DES TEMPÉRATURES VARIABLES. — Delaroche et Bérard ont ensuite répété les mêmes déterminations par la méthode de compensation de Rumford. Ils commençaient par refroidir le calorimètre jusqu'à 2 degrés au-dessous de la température t de l'enceinte, et ils déterminaient le poids du gaz P qu'il fallait faire circuler pour échauffer l'appareil jusqu'à 2 degrés au-dessus de t. Comme le gaz, en arrivant dans l'eau, se refroidit d'une quantité très-grande et qui reste sensiblement la même aux diverses époques de l'expérience, la première période, pendant laquelle le calorimètre reçoit de la chaleur de l'enceinte, dure le même temps que la seconde pendant laquelle il rayonne vers cette enceinte; alors la compensation est sensiblement exacte, et les choses se passent comme si le gaz à la sortie du serpentin avait toujours la même température t que celle de l'air. On a dès lors, si l'on néglige l'effet de la conductibilité, et si l'on représente par p le poids du calorimètre réduit en eau,

$$PC(T-t)=p.4.$$

En recommençant la même expérience avec de l'air,

$$P'C'(T'-t')=p.4,$$

et en divisant on obtient comme précédemment le rapport de C à C'.

CAPACITÉS DES GAZ RAPPORTÉES A L'EAU. — Jusqu'à présent nous n'avons trouvé que le rapport $\frac{C}{C'}$ de la capacité d'un gaz

celle de l'air; il faut maintenant chercher la valeur de cette chaleur spécifique C′ de l'air en la comparant à celle de l'eau. Les deux méthodes précédentes peuvent nous y conduire.

Par la deuxième on a trouvé

$$P'C'(T'-t')=p.4.$$

On calculera C′ en calories si l'on connaît le poids p du calorimètre réduit en eau; et, pour trouver ce poids p, il suffira d'avoir déterminé le poids de l'eau et des diverses parties du calorimètre, ainsi que leurs chaleurs spécifiques (p. 6*).

Par la première méthode on avait

$$P'C'(T'-\theta')=h(\theta'-2^\circ{,}6-t').$$

Il fallait donc, pour calculer C′, avoir déterminé h. Pour cela on échauffait le calorimètre jusqu'à θ_1, on le laissait refroidir de θ_1 à θ_2, on mesurait le temps x de ce refroidissement, et la chaleur perdue était, d'une part, $h\left(\frac{\theta_1+\theta_2}{2}-t'\right)x$; d'un autre côté, elle pouvait s'exprimer aussi par $p(\theta_1-\theta_2)$, et l'on trouvait p par la relation

$$h\left(\frac{\theta_1+\theta_2}{2}-t'\right)x=p(\theta_1-\theta_2).$$

Enfin Delaroche et Bérard ont déterminé C′ en comparant les échauffements communiqués au calorimètre : 1° par un poids P d'air; 2° par un courant d'eau chaude dont la vitesse était connue. Nous n'entrerons sur ce point dans aucun détail, et nous résumerons tous les résultats de ces expériences dans le tableau suivant qui contient :

1° Les chaleurs spécifiques vraies C rapportées à l'eau, c'est-à-dire le nombre de calories nécessaires pour élever de 1 degré l'unité de poids des divers gaz;

2° Les chaleurs spécifiques à poids égaux rapportées à l'air, ou le rapport $\frac{C}{C'}$ des chaleurs nécessaires pour élever d'une même quantité la température de poids égaux d'un gaz et de l'air : on obtient ces nombres en divisant les précédents par la chaleur spécifique vraie de l'air $C'=0{,}2669$;

3° Les chaleurs spécifiques à volume égal, rapportées à l'air, c'est-à-dire le rapport des quantités de chaleur nécessaires pour échauffer également des volumes égaux d'un gaz et d'air.

Si P et P' sont les poids de volumes égaux d'un gaz et d'air, ce rapport sera $\frac{PC}{P'C'}$, et comme $P = Vd(1^{gr},293)$, $P' = V(1^{gr},293)$,

$$\frac{PC}{P'C'} = d\frac{C}{C'}.$$

Ainsi les nombres de la dernière colonne sont égaux à ceux de la précédente multipliés par la densité d de chaque gaz.

	CHALEURS SPÉCIFIQUES		
	C sous le même poids, celle de l'eau étant 1.	$\frac{C}{C'}$ sous le même poids, celle de l'air étant 1.	$d\frac{C}{C'}$ sous le même volume, celle de l'air étant 1.
Air (¹)	0,2669	1,000	1,000
Oxygène	0,2361	0,8848	0,9765
Hydrogène	3,2936	12,3401	0,9033
Azote	0,2754	1,0318	1,0000
Acide carbonique	0,2210	0,8280	1,2583
Protoxyde d'azote	0,2369	0,8878	1,3503
Gaz oléfiant	0,4207	1,5763	1,5530
Oxyde de carbone	0,2884	1,0805	1,0340

(¹) Seule chaleur spécifique déterminée en valeur absolue par Delaroche et Bérard — Les autres nombres de la première colonne ont été calculés au moyen de celui-là et des nombres de la deuxième colonne.

Le travail que nous venons d'étudier offre plusieurs causes d'imperfection. La première, qui est inhérente à la méthode même, vient de la difficulté qu'on éprouve à apprécier exactement la chaleur cédée par la conductibilité et la température du gaz entrant dans le calorimètre; mais il est remarquable de voir avec quelle sagacité Delaroche et Bérard ont senti cette difficulté et comment ils y ont paré avec une exactitude qui

́tait pas dans les habitudes de cette époque. La deuxième use d'erreur est plus grave. En employant des vessies pour servoirs, on avait des gaz saturés d'humidité, et, ces vessies ant au contact de l'air, l'endosmose agissait pour mêler cet r avec le gaz intérieur; mais dans les calculs on avait tenu ›mpte de la vapeur d'eau, et, l'endosmose n'étant point conie à cette époque, il y aurait de l'injustice à reprocher aux iteurs de ces expériences de n'avoir point prévu ces effets (1). e meilleur éloge que l'on puisse faire de ce travail est d'ailurs de constater l'exactitude des résultats qu'il a donnés, et est ce que nous aurons l'occasion de faire en étudiant les reierches que M. Regnault a exécutées sur cette matière.

EXPÉRIENCES DE M. REGNAULT (2). — Ces nouvelles expériences nt été faites par le même procédé que celles de Delaroche et érard. L'opération se divise nécessairement en trois parties :

1° Obtenir un courant de gaz à vitesse constante qu'on puisse iesurer;

2° Échauffer le gaz dans un bain;

3° Le refroidir dans un calorimètre.

(1) M. Eilhard Wiedemann a récemment employé, pour produire la circulan du gaz dont on veut déterminer la chaleur spécifique sous pression conınte, une méthode presque identique à celle de Delaroche et Bérard : le gaz fermé dans une grande vessie en caoutchouc épais, de 20^{lit} de capacité, logée e-même dans un vaste ballon de verre, est chassé par l'arrivée de l'air sorıt d'un autre récipient avec une vitesse de 3 à 5^{lit} par minute. La diffusion ravers le caoutchouc est tout à fait négligeable pendant la durée d'une exrience (demi-heure). Voir *Annales de Poggendorff*, 1875, et *Journal de Phyue*, t. V, p. 318.

(2) REGNAULT, *Relation des expériences*, etc., t. II, p. 1, et *Mémoires de Académie*, t. XXVI.

Dans des expériences préliminaires, exécutées en 1841, M. Regnault avait emoyé une méthode déjà indiquée par de la Rive et Marcet, et consistant esntiellement à observer le recul de la colonne thermométrique d'un caloriètre analogue à celui de MM. Favre et Silbermann, échauffé à 20° au-dessus la température ambiante et plongé dans un bain d'eau froide : 1° sous l'inence des causes extérieures de refroidissement; 2° sous la double influence s causes extérieures et d'un courant de gaz, préalablement refroidi aussous de la température ambiante, et traversant un serpentin placé dans ıtérieur du calorimètre. La vitesse du refroidissement dû à cette dernière use était proportionnelle au poids de gaz qui traverse le serpentin par mi-

1° **COURANT DE GAZ.** — Une pompe déjà décrite et figurée (t. I, *Pl. I*) aspirait le gaz à sa sortie des appareils où on le produisait; après qu'il avait été purifié et desséché, on l'amenait par le tube I (*Pl. I, fig.* 3) dans un grand réservoir V très-résistant, où il s'accumulait. Il y prenait la température t d'un bain qui entourait le réservoir, et une pression h qui était mesurée par un long manomètre à air libre communiquant au tube cf. Quand la provision de ce gaz était jugée suffisante, on le faisait écouler par le tube h en ouvrant le robinet R.

Nécessairement la vitesse d'écoulement devait diminuer en même temps que la pression; mais, pour rendre cette vitesse constante, on faisait passer le gaz à travers un petit appareil A dessiné à part (*Pl. I, fig.* 4). Il arrivait par le tube BB et s'échappait par l'espace laissé libre au-dessous d'une vis CDA pour se rendre dans le tube GG. La vis traversait une boîte à étoupes D et se terminait extérieurement par un tambour divisé EE. On conçoit qu'en relevant à la main cette vis DC à mesure que la pression baissait, on augmentait l'orifice C, que la quantité de gaz lancée dans le tube GG augmentait progressivement, et qu'il était possible de compenser la diminution progressive du courant par une augmentation convenable de l'orifice qui lui donnait issue.

Il ne s'agissait plus que de régler cette compensation. Pour cela le gaz s'engageait dans un large conduit at (*Pl. I, fig.* 3)

---

nute, et à sa chaleur spécifique. Bien que cette méthode paraisse susceptible de donner des résultats assez précis, M. Regnault y renonça pour la méthode plus parfaite décrite dans le texte.

Mémoires à consulter pour les recherches postérieures à celles de Delaroche et Bérard, et antérieures à celles de M. Regnault :

HAYCRAFT, *Transactions philosophiques d'Édimbourg*, 1823, t. X, et *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. XXVI, p. 298.

DE LA RIVE et MARCET, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXV, p. 143; t. XLI, p. 78, et t. LXXV, p. 113.

APJOHN, *Philosophical Magazine*, t. XLI, LXXXII et LXXXIII.

SUERMANN, *Dissertatio de calore fluidorum elasticorum specifica* (*Annales de Poggendorff*, t. XLI, p. 447).

JOULE, *Philosophical Magazine*, t. VI, p. 143.

Tous ces Mémoires sont résumés au commencement du Mémoire de M. Regnault.

mmuniquant avec un manomètre à eau MM' et se terminant r un tube très-étroit *t*; après quoi il continuait sa route dans ie série d'appareils BC*we* (*Pl. I, fig.* 3 et 6) qui débouchaient ns l'air et dans lesquels il prenait la pression atmosphérique. ; cette manière, le conduit ayant un rétrécissement en *t*, le gaz nservait dans l'espace *at* un excès de pression qui se mesurait ır le manomètre MM'. Il suffisait de relever progressivement vis A pour rendre cet excès de pression constant et pour que ;coulement devînt uniforme à travers le rétrécissement *t*, nséquemment à travers tous les appareils qui le suivent. es choses se passaient absolument comme si le gaz eût été urni par un réservoir où sa pression eût été constante et gale à celle qu'il possède dans l'espace *at* et qui est mesurée ar le manomètre MM'.

Cela règle la vitesse du courant, mais ne la mesure pas. Afin e pouvoir calculer le poids du gaz dépensé pendant un temps éterminé, on exécuta des expériences préliminaires que nous llons décrire.

Il est clair que le poids total du gaz qui est contenu dans le éservoir V sous une pression h serait proportionnel à cette ression si la loi de Mariotte était exacte et si la capacité de V e changeait pas avec h. Aucune de ces conditions n'est réasée absolument; mais chacune d'elles l'est approximativeient, et l'on pourra représenter empiriquement le poids P_0 ontenu à zéro dans V par la formule empirique suivante :

$$P_0 = Ah + Bh^2 + Ch^3,$$

le poids P du gaz contenu à $t°$ par

$$P = \frac{P_0}{1+\alpha t} = \frac{Ah + Bh^2 + Ch^3}{1+\alpha t},$$

étant le coefficient de la dilatation apparente du gaz dans le servoir.

Pour déterminer les coefficients A, B, C, M. Regnault preit un des ballons qu'il avait employés à la mesure des denés des gaz, et, après y avoir fait le vide et l'avoir équilibré ns une balance avec un second ballon de volume égal, il le ettait en communication avec le réservoir V au moment où

la pression du gaz était h. Le ballon se remplissait, la pression diminuait et devenait h', et l'on déterminait avec toutes les précautions que nous avons indiquées le poids π du gaz introduit dans le ballon et sorti du réservoir.

Les poids des gaz P et P' contenus à t^o dans le réservoir V, sous les pressions h et h', avant et après le remplissage du ballon, sont exprimés par

$$P = \frac{Ah + Bh^2 + Ch^3}{1 + \alpha t}, \quad P' = \frac{Ah' + Bh'^2 + Ch'^3}{1 + \alpha t}.$$

Leur différence est égale au poids π de gaz qui a été recueilli dans le ballon :

$$(1) \qquad \pi = \frac{A(h - h') + B(h^2 - h'^2) + C(h^3 - h'^3)}{1 + \alpha t}.$$

On répéta trois fois cette opération, lorsque le réservoir V contenait du gaz à trois pressions initiales h, h_1, h_2, très-différentes entre elles ; on obtint trois poids π, π_1, π_2 de gaz enlevé, et la relation précédente fournit trois relations qui permirent de calculer A, B, C.

Une fois ces constantes connues, on pourra calculer par la formule (1) le poids de gaz sorti du réservoir à une température t quand la pression baisse de h à h'.

2° **ÉCHAUFFEMENT DU GAZ.** — Après avoir traversé le tube t, le gaz pénétrait dans un serpentin BC (*Pl. I, fig.* 3) qui était formé par un tube de 10^m de longueur, de 8^{mm} de diamètre, et qui était plongé dans un bain d'huile. Un agitateur DD mis en mouvement par une machine rendait la température uniforme; un thermomètre T la mesurait, et une lampe à alcool placée sous le bain, en F, la maintenait fixe pendant toute l'opération. Comme cette température était souvent élevée au-dessus de 100°, on réduisait par le calcul les indications fournies par le thermomètre T à celles d'un thermomètre à air avec lequel il avait été comparé d'avance.

On se rappelle combien Delaroche et Bérard avaient éprouvé de difficultés pour mesurer la température du gaz avant son entrée dans le calorimètre. Dans les nouveaux appareils que

s décrivons, elle devait être exactement celle du bain ile, à cause de la grande longueur et de la ténuité extrême erpentin. M. Regnault voulut cependant s'en assurer par expérience directe. A cet effet, laissant les choses établies ime précédemment, il fit souder vers l'extrémité C du serłin un large tube DE (*Pl. I, fig.* 5), dans lequel il mit hermomètre dont la boule était exposée au courant gazeux moment de sa sortie. Il trouva que dans ces expériences paratoires, et il admit que dans les observations définitives az prend exactement la température du bain. Il s'agit mainint de le diriger dans le calorimètre avec la plus faible le de chaleur possible.

. cet effet, le vase qui contenait l'huile portait un renfleat extérieur qui accompagnait et garantissait le conduit C qu'à la paroi EE de l'enveloppe. A partir de là (*Pl. I,* 6), ce tube C était entouré par un bouchon de liége peu ducteur *mm*, se continuait par un petit tube de verre *p*, et igageait dans le calorimètre W. On voit que l'interposition ce liége et de ce verre diminue la conductibilité autant on peut le faire.

• CALORIMÈTRE. — Le gaz arrive enfin dans une série de tes en laiton *w*, *a*, *c*, *d*, et, passant successivement de la mière à la dernière, il finit par s'échapper dans le tuyau *e*. ır qu'il parcoure le plus de chemin possible dans ces boîtes, s sont divisées à l'intérieur par des cloisons en spirale . *I, fig.* 7), de façon que le gaz entrant par *b* tourbillonne ɔur de la spirale avant de sortir par *a*.

es boîtes sont plongées dans le calorimètre PPP (*Pl. I,* 3 et 6), qui repose sur trois cales de bois, et qui est ɔuré d'une caisse de sapin NNN destinée à prévenir son oidissement. Un thermomètre fixe T' indique les variations a température qu'on lit de loin avec une lunette; enfin un ateur GG est mis en mouvement au moyen d'un fil KK, et it dirigé dans ce mouvement par une coulisse H qui glisse la règle LL.

a quantité d'eau qu'on mettait dans le calorimètre était urée dans un ballon à col étroit jaugé à 4°. Cette eau avait

un poids d'autant moindre que sa température était plus élevée au moment où on la mesurait; mais, comme sa capacité calorifique augmentait avec la température, il y avait sensiblement compensation entre l'augmentation de capacité et la diminution de poids, et l'on pouvait considérer cette quantité d'eau variable comme une masse de capacité calorifique constante.

On s'assura d'avance, en plaçant un thermomètre dans le tube e, que le gaz avait à sa sortie du calorimètre la température exacte de l'eau contenue dans cet appareil.

On voulut aussi savoir si le gaz éprouve des changements notables de tension pendant son trajet de t en e. S'il en éprouvait dans le serpentin, ils ne pourraient avoir d'autre influence que de changer sa température; mais la chaleur fournie par l'huile la maintient fixe; si au contraire ce gaz se détendait dans le calorimètre, il absorberait de la chaleur et la mesure de la capacité serait inexacte. Pour savoir si cette cause d'erreur existait, on mit deux manomètres à eau en communication avec les tubes C et e, et dans les cas où la vitesse d'écoulement était la plus grande, on vit que la différence des pressions du gaz à son entrée et à sa sortie atteignait à peine 1^{mm} d'eau. C'était une cause d'erreur absolument insensible.

Ce qu'il faut apprécier surtout, c'est la perte de chaleur que fait le gaz dans son trajet à travers le tube qui joint le serpentin au calorimètre. Il est évident que cette perte se produit toujours, mais qu'elle sera proportionnellement d'autant plus grande que la vitesse de circulation sera moindre. En effet, en faisant des expériences diverses, dans lesquelles cette vitesse allait en croissant, on trouva des chaleurs spécifiques d'abord croissantes; mais, à partir d'un certain terme, les vitesses pouvaient croître indéfiniment sans que le résultat variât sensiblement. On en tira cette conclusion, que la perte de chaleur était tout à fait négligeable.

MODE D'EXPÉRIMENTATION. — Nous allons dire maintenant comment on faisait les observations. Après avoir comprimé dans V une provision suffisante de gaz, on échauffait le bain d'huile jusqu'à une température T qu'on maintenait constante en réglant convenablement la lampe; puis on remplissait d'eau

calorimètre, et, tout étant ainsi disposé, on commençait les éralions. Elles se divisent en trois phases :

I. On observe pendant dix minutes le réchauffement qu'éouve le calorimètre sous l'action des causes perturbatrices térieures; ces causes sont :

1° Le réchauffément par l'air ambiant. Il est positif ou nétif, et pendant l'unité de temps il est proportionnel à la difence des températures $t_0 - \theta_0$ de l'air et du calorimètre, it $A(t_0 - \theta_0)$;

2° Le rayonnement des écrans;

3° La conductibilité du tube de jonction C.

Ces deux dernières causes sont constantes, car la différence température entre le bain d'huile et le calorimètre est conlérable et sensiblement invariable. En réunissant les deux fets en un seul, on peut représenter par k le réchauffement i'ils produisent en une minute.

Soit $\Delta\theta_0$ le dixième de la variation de température *observée* endant les dix minutes, c'est-à-dire le réchauffement que le ilorimètre éprouve pendant une minute, on a

$$\Delta\theta_0 = A(t_0 - \theta_0) + k. \qquad)$$

et θ_0 sont les températures moyennes de l'air et du caloriètre pendant la durée de l'observation.

II. A la fin de la dixième minute on lance le gaz dans les apreils. Pendant cette dernière phase, le calorimètre éprouve eux effets : 1° celui du gaz; 2° celui des causes perturbaices; il faut donc calculer celui-ci et le retrancher du résult total. Pour cela on observe de minute en minute les temératures moyennes $t, t', t'', \ldots$ de l'air et $\theta, \theta', \theta'', \ldots$ du ilorimètre; alors les réchauffements perturbateurs sont pennt chaque minute

$$\Delta\theta = A(t - \theta) + k,$$
$$\Delta\theta' = A(t' - \theta') + k,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Quand on juge que l'action a été suffisamment prolongée, ı ferme le robinet d'écoulement et l'on continue pendant ›is minutes à observer le calorimètre, pour être bien assuré

qu'il a absorbé toute la chaleur du gaz. Alors, en faisant la somme de toutes les valeurs de $\Delta\theta$, on a

$$(\alpha)\ \Delta\theta + \Delta\theta' + \ldots = A(t + t' + t'' + \ldots - \theta - \theta' - \theta'') + nk = r.$$

r est le réchauffement total que les actions perturbatrices ont fait subir au calorimètre pendant les n minutes qu'a duré l'observation. Il faudra le retrancher de la température finale observée θ_n, pour avoir celle que le calorimètre aurait prise s'il n'avait reçu que la chaleur cédée par le gaz.

III. Le gaz cessant d'arriver dans l'appareil, le calorimètre recommence à n'être plus soumis qu'aux actions perturbatrices, et les variations de température qu'il éprouve ne sont dues qu'à cette cause. Alors on continue à les observer pendant dix minutes. Si l'on désigne par t_1 et θ_1 les températures moyennes de l'air et du calorimètre pendant ce temps, et par $\Delta\theta_1$ le dixième du réchauffement observé, on a

$$(2)\qquad \Delta\theta_1 = A(t_1 - \theta_1) + k.$$

Les équations (1) et (2) permettent maintenant de déterminer A et k, et, ces constantes étant connues, on les substituera dans l'équation (α), ce qui permettra de calculer r.

Enfin on trouvera la chaleur spécifique du gaz par l'équation connue

$$Px\left[T - \left(\frac{\theta + \theta_n}{2}\right)\right] = p[(\theta_n - r) - \theta].$$

P et p sont le poids du gaz écoulé et celui du calorimètre évalué en eau, T est la température du bain d'huile, θ celle du calorimètre au commencement de la seconde période, et $\theta_n - r$ la température finale corrigée des actions perturbatrices.

Ce procédé général fut souvent modifié dans les détails, par suite des circonstances particulières offertes par les divers gaz. Quand ils attaquaient le cuivre, le serpentin était en platine, ainsi que le calorimètre, qui avait alors la forme représentée (*Pl. I, fig.* 8). Enfin, quand il n'était pas possible d'obtenir une distillation régulière, on était réduit à employer un mode de calcul plus compliqué que nous n'indiquerons pas.

Pour opérer à des pressions plus grandes que celles de l'at-

ɔsphère, il suffisait de supprimer le tube étroit *t*, de termi-r le conduit *e* par un étranglement et de remplacer le ma-ımètre à eau MM′ par un manomètre à mercure. Le gaz se tendait en passant sous la vis A, mais conservait dans toutes ; parties de l'appareil une pression égale, intermédiaire entre lle qu'il avait dans V et celle de l'atmosphère; on la mesurait ır le manomètre MM′.

Voici les résultats numériques trouvés par M. Regnault :

Chaleurs spécifiques des gaz rapportées à l'eau.

GAZ SIMPLES.

ir	0,23741	Azote	0,24380(¹)
ɪygène	0,21751	Chlore	0,12099
lydrogène	3,4090	Brome	0,05552

(¹) Nombre déduit des expériences sur l'air et sur l'oxygène.

GAZ COMPOSÉS.

cide carbonique	0,2169	Acide sulfureux	0,1544
ɪyde de carbone	0,24500	Acide chlorhydrique	0,1852
otoxyde d'azote	0,22616	Hydrogène sulfuré	0,24318
ɔxyde d'azote	0,23173	Ammoniaque	0,50836
'drogène protocarboné	0,59295	Éther chlorhydrique	0,27376
'drogène bicarboné	0,4040		

INFLUENCE DE LA PRESSION ET DE LA TEMPÉRATURE. — Delaroche Bérard avaient cru que la chaleur spécifique des gaz varie ec leur pression; le travail de M. Regnault démontre au con-ıire qu'elle en est indépendante. Les nombres qui suivent sultent de deux séries d'expériences distinctes dans lesquelles ı ne s'est point attaché à faire disparaître les causes d'erreur, ais seulement à les rendre constantes : c'est ce qui explique urquoi ils diffèrent de ceux que nous avons rapportés plus ut.

Air.

Pression.	Capacité.	Pression.	Capacité.
mm		mm	
De 5674 à 4019	0,22546	3000	0,23236
760	0,22616	760	0,23201

Comme l'air obéit très-sensiblement à la loi de Mariotte, la constance de sa chaleur spécifique pourrait être une exception; mais M. Regnault a constaté qu'il en était de même pour l'hydrogène et l'acide carbonique. Il est donc démontré que la chaleur absorbée par un poids donné de gaz pour s'élever d'un même nombre de degrés est absolument indépendante de sa pression.

L'influence de la température a aussi été étudiée par M. Regnault. Il faisait arriver les gaz dans un calorimètre après les avoir refroidis ou réchauffés dans un serpentin entouré soit d'un mélange réfrigérant, soit d'un bain d'huile. Il a obtenu les nombres suivants :

Air.		Acide carbonique.	
Température.	Chaleur spécifique.	Température.	Chaleur spécifique.
De −31 à +10°	0,23771	De −30 à +10°	0,18427
0 à 100	0,23741	De +10 à +100	0,20246
0 à 200	0,23751	De +10 à +210	0,21692

On voit que la chaleur spécifique de l'air est constante, mais que celle de l'acide carbonique croît avec la température. Il est probable que tous les gaz qui suivent la loi de Mariotte se comportent comme l'air, que tous ceux qui possèdent une compressibilité plus grande se conduisent comme l'acide carbonique, et qu'ils possèdent des chaleurs spécifiques variables, dans un sens ou dans l'autre, quand ils s'approchent de leur point de condensation.

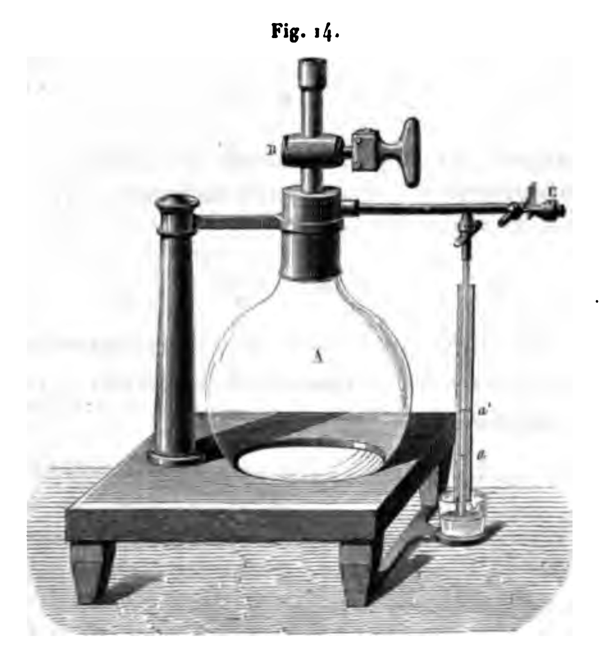
Il résulte de là que les gaz qui suivent la loi de Mariotte sont des corps éminemment propres à la mesure des températures, puisqu'ils absorbent des quantités de chaleur indépendantes de leur pression et proportionnelles aux températures mesurées par le thermomètre à air, c'est-à-dire proportionnelles à leur dilatation.

RAPPORT DES CHALEURS SPÉCIFIQUES DES GAZ SOUS PRESSION CONSTANTE ET A VOLUME CONSTANT.

MÉTHODE DE CLÉMENT ET DESORMES. — Le rapport des deux chaleurs spécifiques des gaz a été fixé pour la première fois

par Clément et Desormes ([1]), grâce à l'expérience suivante : Un grand ballon A (*fig.* 14) est muni d'un robinet très-large B qui communique avec l'air extérieur; il porte en outre un tube latéral raccordé avec un manomètre à eau très-sensible *a*. On commence par faire un vide partiel dans le ballon. Le liquide monte en *a'* et la pression est $P - h'$.

Fig. 14.



En ouvrant le robinet pendant un temps très-court, on laisse rentrer l'air extérieur jusqu'à rétablir la pression atmosphérique; alors le gaz qui était dans le ballon est comprimé et son volume, qui était égal à l'unité, devient $(1 - \delta)$. Sa pression serait $\frac{P - h'}{1 - \delta}$ si la température ne s'était point élevée; mais, comme elle a augmenté de x, la pression est dévenue

---

([1]) CLÉMENT et DESORMES, *Journal de Physique de Delamétherie*, t. LXXXIX, p. 333; 1819 (*Du zéro absolu et du calorique spécifique des gaz*). *Voir* aussi LAPLACE, *Mécanique céleste*, t. V, p. 148 et suivantes.

$\frac{P-h'}{1-\delta}\,\frac{1+\alpha(t+x)}{1+\alpha t}$, elle est égale à celle de l'atmosphère, et l'on a

$$(1)\qquad \frac{P-h'}{1-\delta}\,\frac{1+\alpha(t+x)}{1+\alpha t}=P.$$

Peu à peu le ballon revient à la température ambiante t; le niveau remonte en a jusqu'à une hauteur h, et, x devenant égal à zéro, l'équation précédente se réduit à

$$(2)\qquad \frac{P-h'}{1-\delta}=P-h.$$

Les équations (1) et (2) permettent de calculer δ et x, c'est-à-dire la compression et l'augmentation de température que l'air intérieur a éprouvées. On trouve

$$\delta=\frac{h'-h}{P-h},\quad x=\frac{1+\alpha t}{\alpha}\,\frac{h}{P-h}.$$

Si la compression δ de l'unité de volume devient égale à $\frac{\alpha}{1+\alpha t}$, l'augmentation de température x devient θ, et l'on a proportionnellement

$$\delta:\frac{\alpha}{1+\alpha t}=\frac{x}{\theta},\quad \theta=\frac{\alpha x}{1+\alpha t}\,\frac{1}{\delta}=\frac{h}{h'-h}.$$

Cette méthode a été employée par divers expérimentateurs; les résultats qu'elle a fournis ne sont pas extrêmement concordants : ainsi l'on a trouvé :

Noms des expérimentateurs.	$\frac{C}{c}$ (air).
Clément et Desormes [1]	1,354
Gay-Lussac et Welter [2]	1,376
Masson [3]	1,415
Weisbach [4]	1,4025
Hirn [5]	1,3845

(1) Clément et Desormes, *Journal de Physique de Delamétherie*, t. LXXXIX, p. 333.

(2) Gay-Lussac et Welter, *voir* Laplace, *Mécanique céleste*, t. V, et *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XX, p. 148.

(3) Masson, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 265 et suiv.

(4) Weisbach, *Der Civilingenieur*, neue Folge, t. V; 1859.

(5) Hirn, *Théorie mécanique de la chaleur*, t. Ier, p. 69.

M. Cazin (¹) a repris cette question et établi que la méthode de Clément et Desormes ne peut fournir des résultats parfaitement rigoureux. Quand on ouvre le robinet et que l'air extérieur se précipite dans le ballon avec une certaine vitesse, il se produit à l'intérieur du ballon une condensation du gaz, suivie immédiatement d'une dilatation, et l'équilibre de pression ne s'établit que par une série de mouvements oscillatoires. La quantité d'air renfermée dans le ballon, à l'instant fortuit où survient la fermeture du robinet, sera donc un élément essentiellement variable, et il en sera de même de l'élévation de température sur laquelle repose cette mesure, à moins qu'on n'attende un temps notable avant de fermer le robinet, et alors le refroidissement est déjà parvenu à un degré plus ou moins considérable. Toutefois cet inconvénient peut être fort amoindri si, comme l'a fait Röntgen (²), on emploie un ballon de très-grande dimension, et qu'on n'y établisse qu'une diminution de pression extrêmement faible, que l'on mesure à l'aide d'un manomètre métallique d'une excessive sensibilité. M. Röntgen a ainsi trouvé pour l'air 1,4053.

MÉTHODE FONDÉE SUR LA MESURE DE LA VITESSE DU SON. — Mais la méthode que l'on a employée le plus fréquemment pour la détermination du rapport des deux chaleurs spécifiques se fonde sur la détermination de la vitesse du son dans les gaz. Nous y reviendrons par la suite, nous bornant à citer ici les nombres ainsi obtenus pour divers gaz.

(¹) CAZIN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LXVI, p. 206.
(²) RÖNTGEN, *Annales de Poggendorff*, t. CXLVIII, p. 580.

GAZ.	DULONG ([1]).	MASSON ([2]).	CAZIN ([3]).	THÉORIE.
Air atmosphérique...	1,401	1,401	1,410	1,409
Oxygène............	1,398	1,401	1,410	1,402
Azote...............	//	1,401	1,410	1,420
Hydrogène..........	1,390	1,401	1,410	1,413
Acide carbonique....	1,322	1,274	1,291	1,257
Oxyde de carbone....	1,407	1,409	1,410	1,411
Protoxyde d'azote....	1,327	1,267	1,285	1,250
Bioxyde d'azote......	//	1,390	//	1,403
Éthylène............	1,225	1,257	1,257	1,125
Acide sulfureux......	//	1,248	1,262	1,256
Ammoniaque........	//	1,300	1,328	1,300

(1) Dulong, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. X, p. 395.
(2) Masson, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 257.
(3) Cazin, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 206.

Les nombres de la quatrième colonne se rapportent à la théorie des gaz, dont nous nous occuperons ultérieurement.

Expériences de MM. Jamin et Richard ([1]). — Le rapport $\frac{C}{c}$ des deux chaleurs spécifiques a été mesuré par MM. Jamin et Richard à l'aide de la méthode de comparaison électrique indiquée précédemment : elle consiste à échauffer une masse de gaz considérable, soit à pression constante, soit à volume constant, par l'absorption d'une quantité fixe Q de chaleur empruntée à un courant électrique.

Supposons d'abord la pression constante, et soit P le poids de gaz qui s'échauffe, Δt son élévation de température, sous pression constante; on a

$$Q = PC\,\Delta t.$$

Soient d'ailleurs Δv la variation de volume, α le coefficient de

([1]) Jamin et Richard, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXI, p. 336.

ilatation des gaz sous pression constante; on a

$$\Delta t = \frac{\Delta v}{v\alpha},$$

'où

$$(1)\qquad Q = \frac{PC}{\alpha}\frac{\Delta v}{v} = \frac{DC\Delta v}{\alpha},$$

étant le poids spécifique par rapport à l'eau.

On voit, par cette dernière formule, que la variation de vo-me Δv est indépendante du volume de gaz échauffé.

Supposons en second lieu le volume constant et la pression riable; on aura de même

$$(2)\qquad Q = \frac{Pc\Delta p}{p\alpha}.$$

Si les quantités de chaleur Q fournies dans les deux cas sont ales, on tirera des équations (1) et (2)

$$(3)\qquad \frac{C}{c} = \frac{\frac{\Delta p}{p}}{\frac{\Delta v}{v}} = \frac{\Delta p}{\frac{p}{v}\Delta v};$$

rapport des deux chaleurs spécifiques sera donc déterminé ır l'observation de la variation de volume Δv et de la varia-›n de pression Δp produites dans les deux cas, suivant que quantité de chaleur Q est absorbée par le gaz à pression con-ınte ou à volume constant : tel est le principe de la méthode. ›ici maintenant la description de l'appareil.

Il se compose d'une grande cloche de 60^{lit} de capacité qui ›nt se placer exactement dans une gouttière circulaire prati-ée dans le support sur lequel elle repose. On rend la ferme-·e hermétique en versant dans la gouttière une quantité con-nable de mercure. L'appareil calorifère est formé d'une sistance de fil de laiton ou de platine qu'on a tendue à l'in-·ieur de la cloche sur des fils de soie, collés sur le verre par ır extrémité.

Le support est percé de quatre ouvertures. Les deux pre-ères servent à introduire le gaz dans l'appareil et à le vider;

une troisième établit la relation avec un petit manomètre à eau de faible section; la quatrième, qui est très-large, communique, au moyen d'un robinet à large section, avec un gazomètre analogue à ceux des usines à gaz. Si l'on veut opérer sur des gaz secs, on remplace l'eau du réservoir par de l'huile ou de l'acide sulfurique; afin de donner plus de sensibilité à l'appareil, le poids du liquide déplacé par l'enveloppe du gazomètre est équilibré par une longueur convenable de chaîne, enroulée sur la poulie d'une machine d'Atwood. Cette chaîne est terminée par un contre-poids portant un index qui indique les variations du volume sur une règle divisée. L'appareil étant bien équilibré, quand on fait passer un courant dans les fils, on voit l'index du gazomètre descendre par suite de la dilatation du gaz, tandis que le manomètre n'indique aucune variation de pression.

Pour faire l'expérience à pression constante, on fait passer le courant pendant une minute, en notant toutes les cinq secondes la position de l'index; on interrompt alors le courant, on observe encore l'index de cinq en cinq secondes, et l'on construit, d'après cette dernière observation, une courbe qui permet de faire la correction du refroidissement.

Lorsqu'on veut faire l'expérience à volume constant, on commence par faire sortir un peu de gaz de l'appareil, afin de commencer l'expérience à une pression inférieure à la pression atmosphérique; dans ces conditions on n'a pas à craindre que la cloche se soulève par suite de l'augmentation de pression; on opère d'ailleurs exactement de la même manière que précédemment.

L'équation (3) exige la connaissance du volume et de la pression initiales du gaz et des variations Δp et Δv. Dans la seconde expérience Δp est donné directement par le manomètre, à une correction près, que nous indiquerons tout à l'heure; dans la première, le mouvement Δl de l'index du gazomètre donne seulement une quantité proportionnelle à Δv. Mais le rapport de Δl à $\frac{p}{v}\Delta v$ est un coefficient fixe de proportionnalité, qu'il est facile de déterminer par des expériences préliminaires, analogues à celle que l'on exécute pour le voluménomètre de M. Regnault.

)n tiendra compte de la quantité de gaz chassée de la cloche, ıs l'expérience sous volume constant, et l'on calculera la ɜur exacte de Δp, en remarquant que le poids de gaz a diıué dans le rapport des pressions initiales p et $p - \alpha$, qui nent dans l'appareil avant l'introduction de la quantité de ıleur Q. Celle-ci aurait produit sur la quantité de gaz emyée dans la première expérience une augmentation de presn Δp, plus petite que l'augmentation Δp_1, observée, dans le ıport $\frac{p-\alpha}{p}$. Il faut donc remplacer Δp dans la formule (3) · la quantité $\Delta p_1 \frac{p-\alpha}{p}$.

MM. Jamin et Richard ont obtenu en moyenne les nombres ivants :

Gaz.	$\frac{C}{c}$
Air	1,41
Acide carbonique	1,29
Hydrogène	1,41 [1],

ırfaitement concordants avec les nombres fournis par la méode indirecte fondée sur la mesure de la vitesse du son.

IVARIABILITÉ SUPPOSÉE DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE SOUS VOLUME ISTANT. — Toutes les expériences que nous venons d'indiıer pour effectuer la détermination du rapport $\frac{C}{c}$ ont été faites ıus la pression de l'atmosphère, et à des températures voines de la température ordinaire. Expérimentalement, on ː sait rien sur les lois d'après lesquelles ce rapport peut rier avec la température et la pression. Mais M. Regnault ant établi que, pour les gaz parfaits, la chaleur spécifique us pression constante C est un élément invariable, on a de

[1]) On ne peut songer à utiliser la méthode de MM. Jamin et Richard pour la sure absolue des chaleurs spécifiques, à cause de la grande quantité de chaur perdue par rayonnement dans ces expériences ; mais cette cause d'erreur sans influence sur la mesure du rapport $\frac{C}{c}$, parce que la perte de chaleur dépend que de l'excès de la température du fil sur celle de l'enceinte, et ; la même loi quand on échauffe le gaz sous pression constante ou à vote constant.

fortes raisons de croire qu'il en est de même de *c*. Cette conclusion sera d'ailleurs confirmée par les résultats relatifs à la détente des gaz, que nous donnerons dans un des Chapitres suivants.

LOIS DES CAPACITÉS CALORIFIQUES DES GAZ.

Avant les recherches de M. Regnault, les déterminations des chaleurs spécifiques des gaz étaient tellement contradictoires que leurs lois étaient à peu près inconnues. Cependant Delaroche et Bérard avaient annoncé que les capacités des gaz simples à volume égal sont identiques ([1]).

Les expériences de M. Regnault ont montré que la loi de Delaroche et Bérard est exacte pour les gaz qui suivent la loi de Mariotte, mais qu'elle ne s'applique point au chlore et au brome.

Gaz simples.

	CHALEUR SPÉCIFIQUE		
	à poids égal C.	à volume égal C*d*.	atomique AC ([1]).
Oxygène	0,21751	0,24049	21,75
Azote	0,24380	0,23680	21,33
Hydrogène	3,40900	0,23590	21,31
Chlore	0,12099	0,29645	26,8
Brome	0,05552	0,30400	27,6

([1]) Le poids atomique A, employé pour le calcul de cette colonne, se rapporte à un volume constant de tous les gaz simples, égal au volume de 100 d'oxygène.

Depuis lors Dulong a exécuté sur le même sujet un travail qui n'a point été publié. Il a seulement énoncé les deux lois suivantes, qui paraissent être le résumé de ses expériences :

1° Quand deux gaz simples se combinent sans condensation, le composé qui en résulte possède à volume égal la même capacité que les gaz simples ;

([1]) *Voir* le tableau de la page 60.

2° Les gaz composés, formés par des gaz simples qui rouvent une condensation égale en se combinant, possèdent us le même volume des chaleurs spécifiques égales entre les, mais différentes de celles des gaz simples.

La première de ces lois est exacte, et même le chlore, qui rmait une exception quand il était libre, rentre dans le cas inéral quand il est combiné avec l'hydrogène. C'est ce que ontre le tableau suivant, donné par M. Regnault :

Gaz composés sans condensation.

	C.	C*d*.	AC([1]).
Bioxyde d'azote, Az^2O^2........	0,2317	0,2406	21,75
Oxyde de carbone, C^2O.	0,2450	0,2370	21,33
Acide chlorhydrique, H^2Cl^2.....	0,1852	0,2352	21,09

([1]) Le poids atomique A, employé pour le calcul de cette colonne, se rapporte à un volume onstant de tous les gaz composés, égal au volume de 100 d'oxygène.

Quant à la deuxième loi, qui est relative aux gaz formés avec le condensation égale, elle n'est pas complétement justifiée r les résultats de M. Regnault.

Gaz formés de 3 volumes condensés en 2.

	C.	C*d*.	AC([1]).
Acide carbonique, C^2O^2.......	0,2169	0,3307	19,87
Protoxyde d'azote, Az^2O.......	0,2262	0,3447	20,73
Vapeur d'eau, H^2O..........	0,4803	0,2989	18,01
Acide sulfureux, SO^2.	0,1544	0,3414	20,57
Hydrogène sulfuré, H^2S.......	0,2342	0,2857	16,57
Sulfure de carbone, CS.......	0,1569	0,4122	24,83

([1]) Le poids atomique A, employé pour le calcul de cette colonne, se rapporte à un volume nstant de tous les gaz composés, égal au volume de 100 d'oxygène.

En résumé, si l'on multiplie la capacité de l'oxygène, qui est 0,21751, par son équivalent, qui est 100, on trouve 21,75, nombre sensiblement égal à la moitié du produit trouvé pour tous les corps simples à l'état solide. L'hydrogène et l'azote fournissent le même résultat, le chlore et le brome un résultat différent; mais cela tient évidemment à ce que, aux températures entre lesquelles ont été réalisées les expériences, ces corps sont trop voisins de leur condensation.

Pour les gaz composés soit avec, soit sans diminution de volume, mais très-éloignés de leur point de liquéfaction, le produit de la chaleur spécifique par l'équivalent moyen est encore approximativement égal à 20 ; par conséquent ils suivent la même loi que les alliages; le produit trouvé, égal à celui que donnent les gaz composants, est toujours la moitié du produit correspondant aux solides.

Les gaz, comme les solides, suivent donc la loi de Dulong et Petit, sauf en ce qui concerne la valeur du produit constant, qui est moitié moindre. Nous verrons, en traitant de la théorie mécanique des gaz, que l'égalité de leur chaleur spécifique atomique est susceptible d'une interprétation très-simple, qui fait malheureusement encore défaut pour la loi de Dulong et Petit appliquée aux corps solides.

CHAPITRE IV.

ÉQUIVALENCE DE LA CHALEUR ET DU TRAVAIL.

storique. — Relation entre les coefficients de dilatation et de compressibilité. — Chaleur absorbée par une transformation élémentaire quelconque d'un corps. — Relations entre les divers coefficients. — Cas des gaz. pansion des gaz à température constante. — Expériences de Joule et de W. Thomson. — Valeur numérique de E. — Transformation quelconque d'un gaz; équivalence. — Détermination directe de E à l'aide des gaz. néralisation de la notion d'équivalence. — Équation du travail. — Discordance entre la théorie et la marche des machines. — Effet théorique du frottement. — Équation complétée du travail. — Équivalent mécanique de la chaleur. — Chaleur dégagée par le frottement. — Expériences de Rumford et de Joule. — Percussion. — Autres méthodes pour la détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur. — Énergie interne ou potentielle. — Énergie actuelle. — Énergie totale.

ISTORIQUE. — Jusqu'ici nous nous sommes laissés guider s à pas par l'expérience, et nous avons successivement esuré la dilatation éprouvée par les corps dont on élève la mpérature et la quantité de chaleur qu'ils absorbent dans s conditions. Il est temps de relier théoriquement les uns aux itres les résultats que nous avons ainsi obtenus d'une maère indépendante. De leur rapprochement naîtront des rela-ons intéressantes, susceptibles de vérification expérimentale, nous serons conduits à envisager d'une manière toute nou-lle les rapports des phénomènes calorifiques et des phénoènes purement mécaniques.

La *Théorie mécanique de la chaleur* est une science toute oderne. Ce n'est pas que dès la plus haute antiquité on n'ait marqué la production de chaleur qui accompagne le frotteent, ou construit des machines fonctionnant par l'action sou-

tenue du feu, comme par exemple l'éolypyle de Héron [1]. Plusieurs philosophes anciens et modernes ont même considéré la chaleur comme une agitation des particules matérielles ou éthérées; mais leurs théories sont demeurées vagues et n'ont guère attiré l'attention des physiciens expérimentateurs avant les dernières années du XVIIIe siècle. Lavoisier [2], l'inventeur de la théorie de la combustion, est un des premiers qui ait énoncé des idées précises sur la nature mécanique de la chaleur. « Plusieurs physiciens, dit-il (après avoir exposé l'hypothèse de la matérialité du calorique), pensent que la chaleur n'est que le résultat des mouvements insensibles des molécules de la matière.... Dans cette hypothèse, la chaleur est la force vive qui résulte des mouvements insensibles des molécules des corps.

» En général, on fera rentrer la première hypothèse (celle de la matérialité du calorique) dans la seconde, en changeant les mots *chaleur libre, chaleur combinée, chaleur dégagée* dans ceux de *force vive, perte de force vive,* et *augmentation de force vive.* »

Toutes nos connaissances actuelles sur la Théorie mécanique de la chaleur reposent sur deux principes, le *principe de l'équivalence* et le *principe de Carnot.* Le Chapitre actuel, consacré au principe de l'équivalence, ne sera que le développement rationnel de l'idée de Lavoisier, retrouvée, précisée plus tard, notamment par R. Mayer [3], par Joule [4], Helmholtz [5], Colding [6], qui paraissent être arrivés, indépendamment les

---

(1) *Heronis Alexandrini spiritualium liber; voir* la Notice d'Arago, *Sur les machines à vapeur,* dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1829.

(2) Lavoisier et Laplace, *Mémoire sur la chaleur,* dans les *Mémoires de l'Académie* pour 1780, et *Œuvres de Lavoisier,* t. II.

(3) R. Mayer, *Remarques sur les forces de la nature inanimée* (*Annales de Liebig,* t. XLII; 1842).

(4) Joule, *Sur les effets calorifiques de l'électricité et du magnétisme et sur l'équivalent mécanique de la chaleur* (*Philosophical Magazine,* 3e série, t. XXIII, p. 63, 347 et 435); 1843.

(5) Helmholtz, *Sur la conservation de la force;* Berlin, 1847.

(6) Colding, *Recherches sur les rapports des forces de la nature;* 1851.

Pour tout ce qui concerne l'histoire de la Théorie mécanique de la chaleur, *voir* l'excellente bibliographie qui termine le tome II de la *Théorie mécanique de la chaleur* de Verdet (*Œuvres de Verdet,* t. VIII).

es autres et à quelques années d'intervalle, à la notion
ientale de l'*équivalence* de la chaleur et du travail.
écouverte du second principe fondamental de la Théorie
haleur a précédé celle de l'équivalence. Ce principe fut
é, dès 1824, par Sadi Carnot ([1]), dont il porte le nom, et
é développé notamment par Clapeyron ([2]) et par Clau-
). Moins facile à saisir que le principe de l'équivalence
ie interprétation mécanique plus laborieuse, le principe
not semble pénétrer plus profondément dans la nature
ioses et se montre singulièrement fécond en applica-
Son étude fera l'objet d'un Chapitre spécial.
s l'exposé qui suit, nous ne nous attacherons pas à
l'ordre historique des découvertes; nous adopterons
le d'exposition qui nous a paru susceptible de la plus
concision.

**TION ENTRE LES COEFFICIENTS DE DILATATION ET DE COMPRES-
É** ([4]). — Le volume d'un corps diminue en général quand
comprime ou qu'on le refroidit, et augmente quand on
iffe ou qu'on diminue la pression qu'il supporte. En
s termes, le volume v d'un corps peut être considéré
e une fonction de deux variables indépendantes, sa tem-
re t et la pression p à laquelle il est soumis : nous sup-
ns toujours que cette pression s'exerce uniformément
ite la surface du corps.

$$F(p, v, t) = 0$$

ion qui lie p, v et t. Quand deux de ces quantités sont

([1]) [SAD]I CARNOT, *Étude sur la puissance motrice de la chaleur;* Paris, 1824.
([2]) [CL]APEYRON, *Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur* (*Journal de* [l'É]*cole Polytechnique*, XIV[e] Cahier; 1834).
([3]) [CL]AUSIUS, *Sur une nouvelle forme du second théorème principal de la* [Théorie] *mécanique de la chaleur* (*Annales de Poggendorff*, t. XCIII, et *Journal* [de Liouv]*ille*, t. XX; 1855).
([4]) [Vo]ir, *Journal de Physique*, t. II, p. 41, un travail de M. Cornu où se [trouvent] résumées toutes les relations connues entre les coefficients thermiques [et mécani]ques des corps.

données, la troisième est déterminée par la relation (1), c'est-à-dire que l'état du corps est entièrement fixé.

En général, la relation (1) n'est pas connue; mais nous avons appris à déterminer par l'expérience, sous les noms de *coefficients de dilatation et de compressibilité*, des quantités dont nous allons établir les relations avec la fonction F et ses dérivées partielles.

1° *Coefficient de dilatation sous pression constante.* — On tire de (1) par différentiation

$$(2) \qquad \frac{dF}{dp}\,dp + \frac{dF}{dv}\,dv + \frac{dF}{dt}\,dt = 0.$$

Supposons d'abord qu'on laisse la pression constante, c'est-à-dire que dans l'équation (2) on fasse $dp = 0$. Elle se réduit à

$$(3) \qquad \frac{dF}{dv}\,dv + \frac{dF}{dt}\,dt = 0$$

et détermine l'accroissement de volume dv que prend, sous pression constante, un corps dont on élève la température d'une quantité dt.

Nous avons appelé *coefficient vrai de dilatation sous pression constante*, à la température t, la limite $\alpha = \frac{1}{v_0}\frac{dv}{dt}$ vers laquelle tend l'augmentation de volume de l'unité de volume mesurée à zéro, quand l'élévation de température dt tend vers zéro. De l'équation (3) on tire la valeur de $\frac{dv}{dt}$, et l'on trouve, pour l'expression de α,

$$(4) \qquad \alpha = \frac{1}{v_0}\frac{dv}{dt} = -\frac{1}{v_0}\frac{\frac{dF}{dt}}{\frac{dF}{dv}}.$$

2° *Coefficient de dilatation à volume constant.* — Supposons en second lieu que l'on échauffe un corps à volume constant : il faut faire $dv = 0$ dans la relation (2).

$$(5) \qquad \frac{dF}{dp}\,dp + \frac{dF}{dt}\,dt = 0.$$

: coefficient de dilatation vrai sous volume constant est, ır définition, $\beta = \frac{1}{p}\frac{dp}{dt}$, et a pour expression, d'après l'équa- ›n (5),

$$(\text{;}) \qquad \beta = -\frac{1}{p}\frac{\frac{dF}{dt}}{\frac{dF}{dp}}.$$

3° *Coefficient de compressibilité.* — Le coefficient de com- ›essibilité vrai μ est, par définition, égal à $-\frac{1}{v_0}\frac{dv}{dp}$. Nous ıpposons, bien entendu, que la compression n'est suivie d'au- ıne élévation de température, c'est-à-dire que dans l'équa- ›n (2) nous faisons $dt = 0$,

$$) \qquad \frac{dF}{dp}dp + \frac{dF}{dv}dv = 0;$$

ı a donc

$$) \qquad \mu = -\frac{1}{v_0}\frac{dv}{dp} = \frac{1}{v_0}\frac{\frac{dF}{dp}}{\frac{dF}{dv}}.$$

Remarquons maintenant que les trois coefficients différen- ls $\frac{dF}{dp}$, $\frac{dF}{dv}$, $\frac{dF}{dt}$ sont toujours liés par l'équation (2), c'est-à- ›e que deux d'entre eux seulement sont arbitraires et déter- .nent entièrement le troisième. Les coefficients α, β, μ qui ent les rapports de ces quantités prises deux à deux ne uvent donc être indépendants. On a identiquement

$$\frac{\frac{dF}{dt}}{\frac{dF}{dv}} = \frac{\frac{dF}{dt}}{\frac{dF}{dp}}\frac{\frac{dF}{dp}}{\frac{dF}{dv}},$$

›st-à-dire, d'après les équations (4), (6) et (8),

$$) \qquad \alpha = p\beta\mu.$$

Ainsi, quand on connaît le coefficient de dilatation sous pression constante et le coefficient de compressibilité, la relation (9) fournit le coefficient de dilatation à volume constant. Ce dernier élément n'a été étudié expérimentalement que pour les gaz, et nous avons déjà vu (Ire Partie, p. 101) que les résultats de cette étude directe concordent avec ceux que l'on pouvait prévoir d'après la connaissance de la loi de leur compressibilité. Malheureusement, le coefficient μ est très-mal connu pour les solides et les liquides; leur coefficient α de dilatation sous pression constante est le seul élément sur lequel on soit bien fixé.

Chaleur absorbée par une transformation élémentaire quelconque. — L'état d'un corps étant fixé par la relation (1)

$$F(p, v, t) = 0$$

et par les valeurs actuelles de deux des variables, il suffira d'assigner les variations dp et dt, par exemple, éprouvées par deux d'entre elles, pour que la variation dv de la troisième se trouve déterminée.

Supposons d'abord qu'on prenne t et p pour variables indépendantes, et qu'on fasse $dp = 0$, c'est-à-dire que l'on échauffe 1kg d'un corps à pression constante; il faudra lui fournir une quantité de chaleur $C\,dt$, et C représente ce que nous avons appelé la *chaleur spécifique vraie sous pression constante*. De même, si l'on prend t et v pour variables indépendantes et si l'on fait $dv = 0$, c'est-à-dire que l'on échauffe le corps sous volume constant, il absorbe la quantité de chaleur $c\,dt$: nous désignons par c la *chaleur spécifique du corps sous volume constant*, laquelle a pu être mesurée, comme nous l'avons vu, dans le cas des gaz.

Considérons encore le cas où, prenant t et p pour variables indépendantes, on pose $dt = 0$, c'est-à-dire où l'on fait varier le volume d'une quantité dv, à l'aide d'une variation de pression dp, en présence d'une source de chaleur à température fixe t. Par exemple : nous comprimons de l'air dans un briquet, l'appareil étant plongé dans la glace fondante. Nous savons que l'air s'échauffe par la compression; mais ici la température ne peut varier, et la chaleur dégagée $h\,dp$ est employée à faire

fondre un certain poids de glace. Nous pourrions donner à h le nom de ***chaleur latente de compression à température constante :*** ce coefficient joue un rôle analogue à C et c. En faisant toutes les hypothèses possibles sur le choix des variables indépendantes, et supposant nulle la variation de l'une des deux, on définirait ainsi tout autant de coefficients thermiques nouveaux. Dans le cas le plus général on assignera à deux des variables, considérées comme indépendantes, des accroissements déterminés, et la quantité de chaleur dQ absorbée sera elle-même une fonction de ces deux variables indépendantes.

1° ***On prend t et p pour variables indépendantes.*** — La quantité dQ est, d'après les principes du Calcul infinitésimal, la somme de la quantité Cdt, qui serait absorbée si t variait seul, et de la quantité analogue hdp qui serait absorbée à température constante, par suite la variation de pression dp

$$dQ = Cdt + hdp. \tag{10}$$

2° ***On prend t et v pour variables indépendantes.*** — Si l'on part du même état initial et que l'on choisisse les accroissements arbitraires dt et dv de façon que l'état final soit le même que dans le cas précédent, la même quantité de chaleur dQ sera absorbée, et l'on aura, en désignant par l un coefficient convenable,

$$dQ = cdt + ldv. \tag{11}$$

On appelle souvent l la ***chaleur latente de dilatation à température constante.***

3° ***On prend p et v pour variables indépendantes.*** — On a de même

$$dQ = kdp + \lambda dv, \tag{12}$$

k et λ étant deux nouveaux coefficients qui n'ont pas reçu de nom particulier.

RELATIONS ENTRE LES DIVERS COEFFICIENTS. — La connaissance complète des deux coefficients de l'une des équations (10), (11) et (12), C et h par exemple, suffirait pour déterminer le

phénomène calorifique qui accompagne le passage d'un c
de l'état caractérisé par les valeurs quelconques p_0, v_0, t_0
variables à l'état p_1, v_1, t_1 aussi arbitraire. Comme on
tout aussi bien employer à cette détermination c et l ou k
il est évident que deux seulement de ces six coefficients
indépendants. Il est aisé de trouver les relations qui exi
entre eux.

On a, d'après (10) et (11),

$$dQ = C\,dt + h\,dp = c\,dt + l\,dv. \tag{13}$$

D'ailleurs, si l'on considère t et p comme variables indé
dantes, il est évident que

$$l\,dv = l\frac{dv}{dt}dt + l\frac{dv}{dp}dp;$$

et, en identifiant, dans les deux membres de l'équation (13),
coefficients des deux variations dt et dp, on obtient les relat

$$\left\{\begin{aligned} C &= c + l\frac{dv}{dt}, \\ h &= l\frac{dv}{dp}. \end{aligned}\right. \tag{14}$$

On trouvera de même, d'après (11) et (12),

$$\left\{\begin{aligned} \lambda &= l + c\frac{dt}{dv}, \\ k &= c\frac{dt}{dp}. \end{aligned}\right. \tag{15}$$

Les équations (14) et (15) contiennent, outre les six coeffici
thermiques C et h, c et l, k et λ, les quantités $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dp}{dt}$, que
tirerait de l'équation (1),

$$F(p, v, t) = 0,$$

si celle-ci était connue, ce qui n'a pas lieu en général. M
remarquera que ces quantités sont données par les équa
(3) à (8) au moyen des coefficients de dilatation et de com

lesquels, dans certains cas, ont été mesurés expéri-
ement. En portant dans (14) et (15) les valeurs des rap-
$\frac{v}{t}$, $\frac{dp}{dt}$, on obtient définitivement

$$\begin{cases} C = c + l\alpha v_0, \\ h = -lv_0\mu; \end{cases}$$

$$\begin{cases} \lambda = l + \frac{c}{\alpha v_0}, \\ k = \frac{c}{\beta p}. \end{cases}$$

équations pourront se prêter par la suite à un grand
e de vérifications expérimentales. Malheureusement la
spécifique sous pression constante C et le coefficient
tation α sous pression constante sont les seules quan-
en connues pour les solides et les liquides. L'étude ca-
e de ces corps est donc bien peu avancée.

ES GAZ. — Il n'en est pas de même pour les gaz. Pour
i on a pu étudier par l'expérience la dilatation sous
constant, et l'on connaît la chaleur spécifique c. Les
es (9), (16) et (17) permettent donc le calcul de tous
fficients dont on peut avoir besoin.

le cas le plus intéressant pour nous est celui des *gaz*
ts.

ppelle *gaz parfait* toute substance obéissant rigoureu-
aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, c'est-à-dire dé-
r la relation

$$\frac{pv}{1 + \frac{1}{273}t} = p_0 v_0;$$

e volume occupé sous la pression p_0 et à la tempéra-
0° par 1kg de gaz.

re de (1 *bis*), par différentiation,

$$p dv + v dp = \frac{p_0 v_0}{273} dt.$$

Cette équation fournit les rapports $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dp}{dt}$, nécessaires pour calculer les coefficients α, β et μ. Ces derniers ont pour valeurs

(4 *bis*) $$\alpha = \frac{1}{273}\frac{p_0}{p},$$

(6 *bis*) $$\beta = \frac{1}{273}\frac{p_0 v_0}{pv} = \frac{1}{273 + t},$$

(8 *bis*) $$\mu = \frac{p_0}{p^2}\left(1 + \frac{t}{273}\right).$$

Pour $p = p_0$ et $t = 0$, ces valeurs deviennent ([1])

$$\alpha = \beta = \frac{1}{273}, \quad \mu = \frac{1}{p}.$$

Quant aux relations (14) et (15), elles se réduisent à

(14 *bis*) $$\begin{cases} C = c + \dfrac{l}{273}\dfrac{p_0 v_0}{p}, \\ h = -l\dfrac{v}{p}; \end{cases}$$

(15 *bis*) $$\begin{cases} \lambda = l + 273c\dfrac{p}{p_0 v_0}, \\ k = 273c\dfrac{v}{p_0 v_0}. \end{cases}$$

Comme nous supposons C et c connus, il est bon d'expli-

(1) Il ne faut pas oublier que toutes nos équations se rapportent désormais à 1^{kg} de gaz. Dans l'étude des dilatations, qui a été faite précédemment, nous rapportions les résultats à l'unité de volume et nous avions trouvé que, pour un gaz parfait, le coefficient de dilatation sous pression constante était indépendant de la pression et égal à $\frac{1}{273}$. Ce résultat n'est pas en contradiction avec l'équation (4 *bis*); en effet, quand la pression passe de p_0 à p, la masse du gaz contenue sous l'unité de volume augmente dans le rapport $\frac{p}{p_0}$, et, par suite, l'augmentation de volume produite sur l'unité de volume du gaz par une élévation de température de 1° demeure invariable.

er les valeurs des autres coefficients au moyen de ces deux antités. Les équations (14 *bis*) et (15 *bis*) résolues par rapport à l, h, λ et k deviennent

$$
\left\{
\begin{aligned}
l &= 273\,\frac{p}{p_0 v_0}\,(C - c),\\
h &= -273\,\frac{v}{p_0 v_0}\,(C - c),\\
\lambda &= 273\,\frac{p}{p_0 v_0}\,C,\\
k &= 273\,\frac{v}{p_0 v_0}\,c.
\end{aligned}
\right. \qquad \text{)}
$$

EXPANSION DES GAZ A TEMPÉRATURE CONSTANTE. — Quand un z éprouve une variation de volume infiniment petite dv, ns changer de température, la quantité de chaleur absorbée t, d'après les équations (11) et (18),

$$dQ = l\,dv = 273\,\frac{p}{p_0 v_0}\,(C - c)\,dv = \frac{1}{E}\,p\,dv, \qquad \text{)}$$

posant, pour abréger,

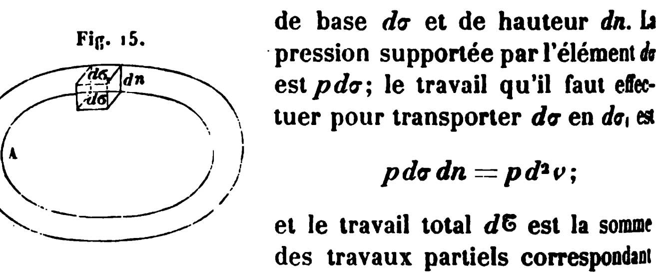
$$E = \frac{p_0 v_0}{273\,(C - c)}. \qquad \text{)}$$

ᵓxpérience nous a appris que, pour un gaz parfait, C est indépendant de la température, et nous avons admis par analo- que c est constant aussi. La quantité E est donc elle-même e constante. Bien entendu, l'exactitude de cette conclusion de tout ce qui suit est rigoureusement subordonnée à l'hythèse que C et c sont constants, ou tout au moins que leur férence $C - c$ (qui entre seule dans la valeur de E) est invable.

Nous venons de voir que le premier facteur de dQ, $\frac{1}{E}$ est nstant; nous allons établir que le second facteur $p\,dv$ reprélte le travail élémentaire effectué par le gaz, à l'encontre de pression extérieure, quand il prend l'accroissement de vo-

lume dv. Soient, en effet, A et B (*fig.* 15) les surfaces infiniment voisines qui limitent les volumes v et $v+dv$. Prenons sur la surface A un élément $d\sigma$, et par tout son contour menons des normales à la surface jusqu'à la rencontre de la surface B. Ces normales circonscrivent un élément de volume d^2v de base $d\sigma$ et de hauteur dn. La pression supportée par l'élément $d\sigma$ est $pd\sigma$; le travail qu'il faut effectuer pour transporter $d\sigma$ en $d\sigma_1$ est

Fig. 15.



$$p\,d\sigma\,dn = p\,d^2v;$$

et le travail total $d\mathfrak{C}$ est la somme des travaux partiels correspondant au transport de chacun des éléments de la surface A

$$d\mathfrak{C} = p\int d^2v = p\,dv.$$

Nous pouvons donc écrire l'équation (19)

$$(21)\qquad dQ = \frac{1}{E}\,d\mathfrak{C} = A\,d\mathfrak{C},$$

en posant $\frac{1}{E} = A$.

L'équation (21) nous apprend maintenant que la quantité de chaleur absorbée par un gaz parfait, qui change de volume sans changer de température, est égale au produit du travail extérieur effectué par la quantité constante A.

S'il en est ainsi, quand on fera subir à un gaz parfait un changement de volume, dans des conditions où le travail extérieur produit sera nul, il ne doit y avoir ni absorption ni dégagement de chaleur. Voici comment M. Joule ([1]) a réalisé expérimentalement ces conditions, et vérifié cette conséquence de la théorie.

([1]) Joule, *Philosophical Magazine*, 3e série, 1845, t. XXVI, p. 369. Un extrait de ce travail a été publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 118. Une expérience analogue avait déjà été exécutée par Gay-Lussac (*Mémoires d'Arcueil*).

PÉRIENCES DE JOULE ET DE W. THOMSON. — M. Joule prit deux
·voirs H et H′ (*fig.* 16) communiquant entre eux par un
l muni d'un robinet. Le réservoir H était plein d'air com-
é d'avance à 22^{atm}, le réservoir H′ vide d'air.
s deux vases étaient placés au sein d'un calorimètre dis-
de façon à ne contenir qu'une très-petite quantité d'eau,
·endre ainsi sensibles de très-légères variations de tem-
ture. Quand on ouvre le robinet, le gaz augmente brus-
nent de volume, mais sans réaliser aucun travail extérieur.
oule n'a pu constater aucune variation de la température
eau du calorimètre.
Joule a fait une nouvelle expérience qui permet d'ana-

Fig. 16.

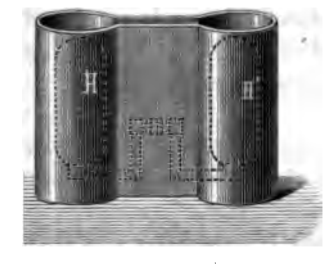


Fig. 17.



· de plus près ce qui se passe dans la précédente. Il a
gé (*fig.* 17) le réservoir H dans un premier calorimètre,
servoir H′ dans un second, et constaté que, quand l'air
se précipite dans H′, le vase H se refroidit et emprunte
alorimètre correspondant une certaine quantité de chaleur,
est entièrement restituée au calorimètre dans lequel est
gé le vase H. Remarquons, en effet, que l'air sorti de H
e dans le vase H′ animé d'une certaine vitesse, et vient
heurter les parois : il y a un travail positif exécuté par le
hors du vase H; un travail négatif égal s'exécute dans ce-
i, pour communiquer au gaz sa vitesse, et à chacun de ces
ux correspond un phénomène calorifique inverse. Quand
deux vases sont placés dans un même calorimètre, la
ne des travaux effectués par le gaz est nulle, et la somme
effets calorifiques inverse l'est aussi.

M. W. Thomson (¹) a cherché, par une méthode différente, à mesurer, avec plus de précision que ne l'avait fait M. Joule, le phénomène calorifique qui accompagne le changement de volume d'un gaz sans travail extérieur, afin de s'assurer si le phénomène calorifique est rigoureusement nul ou seulement très-petit. Cette dernière hypothèse est *a priori* la plus probable, car aucun gaz ne suit rigoureusement les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, exprimées par l'équation (1 *bis*) qui nous a servi de point de départ.

La méthode indiquée par M. Thomson et employée par MM. Thomson et Joule (²) est fondée sur l'étude des lois de l'écoulement des gaz : nous y reviendrons par la suite. Les expériences de ces illustres physiciens ont établi que l'expansion d'un gaz, sans travail extérieur, est accompagnée d'une absorption de chaleur d'autant plus faible que le gaz s'approche davantage d'obéir à la loi de Mariotte. Pour un gaz parfait, l'absorption de chaleur serait rigoureusement nulle.

Valeur numérique de E (³). — Il est intéressant de calculer, au moyen des données expérimentales que nous possédons, la valeur du rapport constant $E = \frac{d\mathcal{T}}{dQ} = \frac{p_0 v_0}{273} \frac{1}{(C-c)}$. Pour l'air, par exemple, M. Regnault a trouvé $C = 0,22616$; les expériences de MM. Moll et Van Beck (⁴) donnent pour le rapport $\frac{C}{c}$ relatif à l'air $\frac{C}{c} = 1,4078$. Enfin, si l'on fait $p_0 = 10333^{kg}$, valeur de la pression de l'atmosphère sur 1^{mq}, $v_0 = \frac{1}{1,293}$, volume de 1^{kg} d'air en mètres cubes, on a $E = 426,00$.

(¹) W. Thomson, *Transactions de la Société royale d'Édimbourg*, t. XX, p. [illegible]; analysé dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LXIV, p. 504.

(²) *Philosophical Transactions*, 1834, t. CXLIV, p. 321, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LXV, p. 244.

(³) C'est Mayer, médecin à Heilbronn, qui a indiqué le premier, en 1842, le mode de calcul de E; *Remarques sur les forces de la nature inanimée* (*Annales de Liebig*, t. XLII).

(⁴) Moll et Van Beck, *Annales de Poggendorff*, t. V, p. 351.

On a trouvé de la même manière :

Gaz.	E.
Air	426,0
Oxygène	425,7
Azote	431,3
Hydrogène	425,3
Moyenne	427,1

Ainsi la valeur de E est la même pour tous les gaz parfaits.

TRANSFORMATION QUELCONQUE D'UN GAZ. — ÉQUIVALENCE. — La quantité de chaleur absorbée dans une transformation élémentaire quelconque est, d'après les équations (11) et (18),

$$dQ = c\,dt + l\,dv = c\,dt + \frac{1}{E}\,d\mathfrak{T}. \tag{22}$$

Elle se compose de deux parties : l'une $c\,dt$ employée à produire l'élévation de température dt sous volume constant, l'autre $\frac{1}{E}\,d\mathfrak{T}$ employée à produire le changement de volume à température invariable.

Supposons que le gaz passe d'un état initial quelconque p_0, v_0, t_0 à un état différent p_1, v_1, t_1 ; on peut intégrer sans difficulté le second membre de l'équation (22), dans lequel les variables indépendantes t et $\mathfrak{T}$ sont séparées, et l'on a

$$Q = c(t_1 - t_0) + \frac{1}{E}\mathfrak{T}. \tag{23}$$

La chaleur absorbée Q se compose toujours de deux parties : l'une $c(t_1 - t_0)$ *employée* à produire l'élévation de température; l'autre $\frac{1}{E}\mathfrak{T}$ *employée* à produire le changement de volume, c'est-à-dire dont l'absorption a pour conséquence un travail extérieur $\mathfrak{T}$, de 427^{kgm} environ par calorie absorbée.

Si donc on emploie un gaz à effectuer un travail, par exemple soulever un piston chargé de poids, on peut dire qu'une calorie fournie au gaz, sans élévation de température, a *produit* 427^{kgm}. Inversement, si le travail des forces extérieures est po-

sitif, un travail de 427^{kgm} appliquée au gaz aura pour conséquence le dégagement de 1^{cal}.

Le nombre E s'appelle l'*équivalent mécanique* de la chaleur. Son inverse A (21) est l'*équivalent calorifique* du travail.

Au lieu de déterminer E par la connaissance des deux chaleurs spécifiques C et c, on peut rendre sa détermination indépendante de ces quantités et mesurer directement sa valeur par des expériences calorimétriques. Pour cela il faut évaluer, d'une part, la chaleur produite ou absorbée, d'autre part le travail mécanique, négatif ou positif, effectué par un gaz qui change de volume à température constante.

DÉTERMINATION DIRECTE DE E A L'AIDE DES GAZ. — 1° *Cas de la compression.* — Nous considérons un gaz dont la pression initiale est p_1 et que l'on comprime à température constante jusqu'à lui donner la pression finale p_2. L'équation (23) donne

$$[Q]_{p_1}^{p_2} = \frac{1}{E}[\mathfrak{T}]_{p_1}^{p_2} = \frac{1}{E}\int_{p_1}^{p_2} p\,dv.$$

Or, puisque la transformation s'effectue sans variation de température, on a toujours

$$pv = p_1 v_1,$$
$$p\,dv + v\,dp = 0,$$

En combinant ces deux relations, on a

$$p\,dv = -p_1 v_1 \frac{dp}{p};$$

d'où

$$[\mathfrak{T}]_{p_1}^{p_2} = \int_{p_1}^{p_2} p\,dv = -p_1 v_1 \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = -p_1 v_1 \,\mathrm{L}\frac{p_2}{p_1}.$$

Au lieu de mesurer directement le travail de la compression $[\mathfrak{T}]_{p_1}^{p_2}$, il suffira, d'après l'équation précédente, de mesurer le volume initial v_1 de la masse de gaz employée, et les pressions p_1 et p_2. Quand on comprime le gaz, on a $p_2 > p_1$. Le travail $\mathfrak{T}$ est négatif, c'est-à-dire qu'il y a dégagement de chaleur.

Voici comment M. Joule ([1]) a opéré : L'air était refoulé par une pompe mue à la main dans un réservoir plongé, ainsi que la pompe elle-même, dans un calorimètre plein d'eau. Avant d'arriver dans le corps de pompe, le gaz traversait un serpentin entouré d'eau et prenait une température égale à la température initiale du calorimètre.

La quantité de chaleur recueillie dans le calorimètre se compose : 1° de celle qui est dégagée par la compression du gaz ; 2° de celle qui est engendrée par le frottement du piston contre la paroi du corps de pompe. Pour obtenir la valeur de cette dernière quantité de chaleur, M. Joule faisait une deuxième expérience dans laquelle il faisait mouvoir la pompe à vide, pendant un temps égal à la durée de l'expérience, et en donnant un même nombre de coups de piston. La quantité ainsi déterminée devait être retranchée de la chaleur dégagée totale; mais cette correction est incertaine, et son influence a pu notablement modifier les résultats.

La pression initiale p_1 est celle de l'atmosphère; on mesure directement v_1 en ouvrant le réservoir R, après l'expérience, au-dessous d'une cloche dressée sur la cuve à eau, et l'on déduit la pression finale p_2 de la relation

$$p_2 v_2 = p_1 v_1.$$

Enfin on détermine par un jaugeage le volume v_2 du réservoir.

Pour $p_2 = 21^{atm},5$, M. Joule a trouvé

$$E = 452,5,$$

et pour $p_2 = 10^{atm},5$,

$$E = 437,2.$$

2° *Cas de l'expansion.* — Le réservoir R, rempli d'air comprimé, était placé dans un calorimètre. Un robinet analogue à celui de M. Regnault (p. 62*) livrait passage au gaz et permettait de ralentir sa vitesse, de manière qu'il arrivât à l'extérieur sans vitesse sensible à travers un long serpentin. Dans ce trajet le gaz absorbait de la chaleur en se dilatant, et il arrivait à l'extérieur à une température égale à celle du calorimètre.

([1]) Joule, *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXVI, p. 369.

Une partie du travail positif de l'expansion, emprunté sous forme de chaleur au calorimètre, est détruite par le frottement du robinet et se transforme de nouveau en chaleur : la chaleur enlevée en définitive au calorimètre est donc plus faible que celle qui lui avait été cédée dans l'expérience précédente. Le travail correspondant a pour expression

$$\mathfrak{C} = p_1 (v_1 - v_2).$$

En faisant arriver le gaz soit dans l'atmosphère, soit dans un deuxième réservoir où la pression était constante et supérieure à celle de l'atmosphère, M. Joule a obtenu les nombres suivants:

p_2.	p_1.	E.
atm	atm	
21	1	450,9
10	1	447,6
23	1¼	417,9

Eu égard à la difficulté des expériences, l'accord de ces nombres avec la valeur de E, déduite de la mesure des chaleurs spécifiques, peut passer pour très-satisfaisant (¹).

GÉNÉRALISATION DE LA NOTION D'ÉQUIVALENCE.

Nous venons de trouver qu'il y a un rapport constant entre la quantité de chaleur absorbée par une transformation d'un gaz dont la température demeure invariable et le travail produit. Nous devons nous demander si c'est là une propriété exclusive des gaz parfaits, ou s'il existe pour les autres corps quelque propriété analogue. Comme l'équation caractéristique et les coefficients calorifiques des corps solides ou liquides nous sont inconnus dans le cas général, nous devons renoncer à suivre, dans le cas actuel, une marche identique à celle que

(¹) Cette double expérience de M. Joule peut être invoquée à l'appui de l'invariabilité des deux chaleurs spécifiques des gaz, puisqu'elle établit l'invariabilité de E. Toutefois, remarquons que, si C et c variaient faiblement, ces expériences, sujettes à tant de causes d'erreur, ne pourraient déceler cette variation.

ns employée pour les gaz (¹) et nous laisser gûider
onsidérations d'une autre nature.

)I DU TRAVAIL. — Prenons un point matériel sollicité
ombre quelconque de forces dont les composantes
Y, Z. Si dx, dy, dz représentent les espaces élé-
s parcourus suivant les axes, $X dx + Y dy + Z dz$ sera

---

st cependant pas sans intérêt d'indiquer la marche qu'on pourrait
s quantités étaient connues. La quantité de chaleur absorbée par
rmation élémentaire est toujours

$$dQ = c\,dt + l\,dv.$$

néral, l n'est pas proportionnel à p, comme cela avait lieu pour les
on (19)].

s par U une fonction de v et de t, telle que, si l'on prend U et v
oles indépendantes, on ait

$$dQ = dU + \frac{1}{\varepsilon} p\,dv,$$

constante. Cherchons la condition pour qu'il existe une fonction U
e cette propriété.

ifiant (1) et (2), on obtient les équations (3)

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{dU}{dt} = c, \\ &\frac{dU}{dv} + \frac{1}{\varepsilon} p = l. \end{aligned}\right.$$

par différentiation,

$$\frac{d^2U}{dt\,dv} = \frac{dc}{dv}; \quad \frac{d^2U}{dv\,dt} = \frac{dl}{dt} - \frac{1}{\varepsilon}\frac{dp}{dt};$$

$$\frac{d^2U}{dt\,dv} = \frac{d^2U}{dv\,dt},$$

$$\frac{dc}{dv} = \frac{dl}{dt} - \frac{1}{\varepsilon}\frac{dp}{dt},$$

$$\varepsilon = \frac{\dfrac{dp}{dt}}{\dfrac{dl}{dt} - \dfrac{dc}{dv}}.$$

ie, tel que nous l'avons posé, n'est donc possible que si le deuxième

la somme des travaux élémentaires correspondant à l'une quelconque de ces forces. Soient v_0 la vitesse initiale, v la vitesse du point matériel au bout du temps t; on a

$$\int (\mathrm{X}dx + \mathrm{Y}dy + \mathrm{Z}dz) = \tfrac{1}{2}(mv^2 - mv_0^2),$$

c'est-à-dire que le travail total est égal à la moitié de l'accroissement de la force vive.

---

membre de (4) est constant; l'expérience prouve que cette condition est toujours réalisée. Il y a donc toujours une fonction U; on l'appelle l'*énergie intérieure* du corps.

Revenons maintenant à l'équation (2) et intégrons-la; pour une transformation finie (p_0, v_0, t_0), (p_1, v_1, t_1), il faut fournir au corps une quantité de chaleur finie

(5) $$\mathrm{Q} = (\mathrm{U}_1 - \mathrm{U}_0) + \frac{1}{\varepsilon}\int p\,dv = (\mathrm{U}_1 - \mathrm{U}_0) + \frac{1}{\varepsilon}\mathfrak{T};$$

$\mathfrak{T}$ désigne toujours le travail extérieur accompli par suite de la transformation, et l'on voit que l'équation obtenue est tout à fait analogue à l'équation (23), p. 95*. La fonction U joue en effet dans l'équation (5) le même rôle que la température dans l'équation (23) relative aux gaz, car, si l'on ne fait subir au corps que l'on considère que des transformations telles que $\mathrm{U}_1 = \mathrm{U}_0$, toute la chaleur absorbée est convertie en travail, et une calorie disparue correspond à $\varepsilon^{\mathrm{kgm}}$ produits. En d'autres termes, quand l'énergie intérieure revient à sa valeur initiale, il y a un rapport constant entre la chaleur absorbée et le travail développé.

Remarquons que, U n'étant fonction que de la température et du volume, on aura $\mathrm{U}_1 = \mathrm{U}_0$ chaque fois que l'on fera $v = v_0$, $t = t_0$, c'est-à-dire quand on ramènera le corps à son état initial, par une série quelconque de transformations. C'est aussi dans ces conditions qu'il y a un équivalent mécanique ε de la chaleur absorbée.

On pourrait croire que la quantité ε, calculée par l'équation (4), où nous supposons $\frac{dp}{dt}$, $\frac{dl}{dt}$, $\frac{dc}{dt}$ connus, prend une valeur particulière pour chaque corps. L'expérience, d'accord avec la théorie exposée dans le texte, apprend qu'elle possède justement la valeur E, trouvée ci-dessus (p. 97*) pour les gaz. Réciproquement, si l'on suppose $\varepsilon = \mathrm{E}$, c'est-à-dire si l'on admet le principe de l'équivalence, on aura la relation

(4 *bis*) $$\frac{dp}{dt} = \mathrm{E}\left(\frac{dl}{dt} - \frac{dc}{dv}\right),$$

à laquelle devront obéir les coefficients élastiques et thermiques de tous les corps.

nême équation peut être étendue à un nombre quel-
e de points matériels, soit libres, soit assujettis à garder
mes situations relatives comme dans les solides, ou les
s distances comme dans les liquides. En définitive, on a
tion

$$\Sigma \int (X dx + Y dy + Z dz) = \tfrac{1}{2}(\Sigma m v^2 - \Sigma m v_0^2).$$

r abréger, nous remplacerons le premier membre par $\mathfrak{E}$
econd par $\frac{1}{2}(F_1 - F_0)$, ce qui donne

$$\mathfrak{E} = \tfrac{1}{2}(F_1 - F_0).$$

t l'équation du travail. Nous en tirerons une conséquence
le.

squ'une machine quelconque est arrivée à l'état de mou-
it uniforme, ou bien qu'étant à effet alternatif, comme
iachine à vapeur, elle revient après une révolution com-
à la vitesse qu'elle avait d'abord, v est égal à v_0; il n'y a
d'accroissement des forces vives pendant cette période,
conséquent la somme des travaux des forces est nulle.
toute machine est mise en jeu par une force motrice qui
i accroître sa vitesse et dont le travail est positif : c'est le
il moteur; d'autre part, elle est employée à soulever des
, à faire mouvoir des pompes, c'est-à-dire à faire un tra-
ontraire ou négatif, qui agit pour diminuer cette vitesse :
le ***travail résistant.*** Dire que dans une machine à l'état
ouvement uniforme le travail total est nul, c'est exprimer
e travail résistant est égal au travail moteur pendant le
; considéré, ou que la machine n'a fait que transformer
vail de la force motrice, sans en rien perdre, en un autre
l égal.

xemple le plus simple peut nous être fourni par une
ine hydraulique élévatoire. La force motrice est un poids
considérable P, tombant d'une petite hauteur h; son
l est Ph. Cette force met en mouvement des roues et
ompes qui élèvent un poids d'eau moindre p à une hau-
beaucoup plus considérable H, et, après un nombre quel-
ie de coups de piston, si la machine a atteint sa marche

régulière, il faut que le travail moteur Ph soit égal au travail résistant pH. Telle est la loi fondamentale de toute machine.

DISCORDANCE ENTRE LA THÉORIE ET LA MARCHE DES MACHINES. — En fait, cette loi n'est jamais réalisée. Le travail résistant est toujours inférieur au travail moteur. Dans l'ancienne machine de Marly, il n'en était que le dixième, et dans les meilleures que l'on a construites il n'a pas dépassé les deux tiers. A la vérité, la machine n'est point absolument fixe : elle ébranle ses supports, elle fait trembler le sol au loin, elle fait du bruit, ce qui agite l'air; en un mot, elle perd extérieurement, pour la disséminer au loin, une somme assez notable de force vive. Mais, lors même que l'on tiendrait compte de cette perte, on ne parviendrait pas à rétablir l'égalité entre les deux travaux.

Il existe une autre cause, une cause capitale de déperdition du travail, c'est le frottement. Les axes frottent sur les tourillons, les pistons dans les cylindres, les roues sur leurs essieux ou sur les rails, et en général toutes les surfaces contre celles qui les touchent et qui ne partagent pas leur mouvement. Or, partout où il y a frottement, il y a des pertes de travail. Sans chercher à les expliquer, on avait été obligé de les admettre comme faits, d'en chercher empiriquement les valeurs, et, sous le nom de *résistances passives*, de les introduire dans les équations du travail, afin de rétablir l'égalité entre le travail moteur et le travail résistant.

EFFET THÉORIQUE DU FROTTEMENT. — Examinons la valeur de cette correction. Il semble que le frottement doive résulter de l'action que les molécules des surfaces en contact exercent les unes sur les autres, et l'on admet que deux molécules ne sauraient agir l'une sur l'autre que suivant la ligne qui les joint et proportionnellement à une certaine fonction inconnue de leur distance r, soit $\varphi(r)$. Or nous allons prouver qu'après un nombre quelconque de révolutions complètes de la machine, le travail de ces forces est nul.

Soient, en général, x, y, z, x', y', z' les coordonnées de deux points M et M' qui agissent entre eux, r leur distance, α, β, γ les angles que MM' fait avec les axes, et $\varphi(r)$ la force

éciproque. Ses composantes sont

$$X = \varphi(r)\cos\alpha = \varphi(r)\frac{x'-x}{r},$$

$$Y = \varphi(r)\cos\beta = \varphi(r)\frac{y'-y}{r},$$

$$Z = \varphi(r)\cos\gamma = \varphi(r)\frac{z'-z}{r}.$$

e travail élémentaire de cette force sera

$$Xdx + Ydy + Zdz$$
$$= \frac{\varphi(r)}{r}[(x'-x)\,dx + (y'-y)\,dy + (z'-z)\,dz].$$

'autre part on a

$$r^2 = (x'-x)^2 + (y'-y)^2 + (z'-z)^2;$$

lonc

$$rdr = (x'-x)\,dx + (y'-y)\,dy + (z'-z)\,dz.$$

n remplaçant, on a, pour le travail élémentaire,

$$Xdx + Ydy + Zdz = \varphi(r)\,dr;$$

, en appelant $\psi(r)$ l'intégrale de $\varphi(r)dr$,

$$\int(Xdx + Ydy + Zdz) = \psi(r).$$

tte intégrale doit être prise entre les limites $x_0 y_0 z_0, x'_0 y'_0 z'_0$ $xyz, x'y'z'$, ou r_0 et r. On a donc

$$\int_{r_0}^{r}(Xdx + Ydy + Zdz) = \psi(r) - \psi(r_0) = \tfrac{1}{2}(mv'^2 - mv^2).$$

, si la machine, après avoir fait un nombre quelconque de volutions, se retrouve à l'un de ses états antérieurs, on a spectivement x, y, z, x', y', z' et r égaux à x_0, y_0, z_0, x'_0, , z'_0, et le travail des forces que nous venons de considérer t absolument nul; par conséquent, sous la seule influence forces attractives ou répulsives quelconques, c'est-à-dire us la seule influence de la pesanteur et du frottement, une achine, en reprenant l'une de ses positions antérieures, re-

prendra sa vitesse primitive. De là deux conséquences également importantes :

1° Puisque cette vitesse n'augmente pas, la machine ne peut vaincre aucun travail résistant. Le mouvement perpétuel est impossible.

2° Puisqu'elle ne diminue pas, le frottement, considéré comme une action réciproque entre des molécules voisines qui se déplacent, ne peut occasionner aucune perte de travail. Ce n'est donc pas à cette action qu'il faut attribuer les résistances passives qui se produisent quand deux surfaces frottent, et la divergence entre la théorie des machines et leur marche réelle subsiste en entier.

ÉQUATION COMPLÉTÉE DU TRAVAIL. — Pour que cette divergence disparaisse, il faut considérer le frottement à un autre point de vue et admettre que toute surface qui en frotte une autre agit comme un archet sur une corde vibrante, c'est-à-dire de telle sorte que le mouvement d'ensemble dont elle était animée se transmet à chacune des molécules frottantes, qui se mettent alors à vibrer individuellement.

Si cette idée est exacte, l'équation du travail doit être complétée. Une partie $\mathfrak{T}_2$ du travail total $\mathfrak{T}$ de la machine est dépensée pendant un temps quelconque à produire l'augmentation apparente de force vive des divers organes extérieurs, augmentation que nous avons désignée par $F_1 - F_0$; l'autre partie $\mathfrak{T}_1$ du travail, que l'on croyait perdue, s'emploie à déterminer trois effets distincts :

1° A vaincre l'effort des pressions extérieures p, dont les points d'application ont été déplacés par les changements de volume que les organes ont éprouvés à chaque instant dans leur échauffement ou leurs changements d'état : c'est un *travail extérieur* dont la valeur totale est $\int p\,dv$ (*voir* p. 91* et 92*);

2° A changer la situation relative des molécules, soit en les écartant ou les rapprochant, ou en modifiant leur orientation : à développer en un mot un travail interne τ;

3° Enfin la dernière portion de ce travail perdu a été dépensée à augmenter la vitesse vibratoire initiale des molécules : elle s'est transformée en une somme de forces vives $\frac{1}{2}(f_1 - f_0)$

i n'est point extérieurement appréciable, et qui, dans la théo- mécanique, n'est rien autre chose que la chaleur développée ndant le frottement, chaleur qui échauffe les organes ou se ssipe extérieurement. Dès lors l'équation complète du travail ra

(5 *bis*) $$\mathfrak{T} = \mathfrak{T}_1 + \mathfrak{T}_2 = \tfrac{1}{2}(F_1 - F_0) + \int p\,dv + \tau + \tfrac{1}{2}(f_1 - f_0),$$

6) $$\mathfrak{T}_1 = \int p\,dv + \tau + \tfrac{1}{2}(f_1 - f_0).$$

Ces équations ne s'appliquent pas seulement aux machines otrices : elles conviennent encore au cas d'un corps quel- nque, soumis à des actions mécaniques ou calorifiques, ielles qu'elles soient.

ÉQUIVALENT MÉCANIQUE DE LA CHALEUR. — Examinons d'abord cas où l'on a $F_1 = F_0$, $\tau = 0$, $\int p\,dv = 0$, c'est-à-dire le cas ù il n'y a d'autre phénomène correspondant à la disparition u travail moteur qu'une certaine quantité de chaleur produite u inversement

(27) $$\mathfrak{T} = \tfrac{1}{2}(f_1 - f_0).$$

i l'on pouvait se placer expérimentalement dans ce cas, et esurer d'une part le travail dépensé, d'autre part l'accroisse- ent des forces vives moléculaires, on trouverait des nombres gaux.

Mais les quantités de chaleur que nous mesurons directe- ent sont évaluées à l'aide d'une unité spéciale, la calorie, que ous avons choisie arbitrairement, et dont nous ne connais- ns pas la ***valeur*** ou l'***équivalent*** mécanique. L'équation (27) ous fournit justement le moyen de l'évaluer. Soit Q le nombre calories produites, correspondant à la disparition du travail $\mathfrak{T}$, ne calorie produite aura pour équivalent mécanique la dispa- ion du travail

$$\frac{\mathfrak{T}}{Q} = E.$$

Ainsi, dans tout phénomène de mécanique calorifique où la mme des forces vives extérieures demeure invariable et où

les travaux intérieur et extérieur sont nuls, il faut nécessairement qu'il y ait, entre le travail perdu ou créé et la chaleur créée ou perdue, un rapport constant E. Cet *équivalent mécanique de la chaleur* doit être invariable, quels que soient la machine employée, le mode de la dépense ou de la production du travail et quelle que soit la nature de la substance qui transforme le travail en chaleur.

Cette loi importante, énoncée pour la première fois par Mayer (1), a été démontrée expérimentalement dans un très grand nombre de cas. Nous allons résumer les principales recherches qui ont été entreprises à cet égard, et qui ont servi à fixer l'équivalent mécanique de la chaleur.

CHALEUR DÉGAGÉE PAR LE FROTTEMENT. — EXPÉRIENCES DE RUMFORD ET DE JOULE. — Sans insister sur tous les phénomènes vulgaires dans lesquels on constate un dégagement de chaleur par suite du frottement, nous nous bornerons à rapporter l'expérience suivante de Rumford (2), devenue historique.

Chargé de forer des canons à la fonderie de Munich, Rumford comprit, le premier, que cette opération, quand on la prolonge, est une source continue de chaleur. Il fit disposer un axe d'acier tournant sous pression dans une crapaudière de bronze enveloppée d'eau. Au bout d'une heure, cette eau était en ébullition et s'y maintenait tant que durait le mouvement. Du moment qu'elle se produit continûment, cette chaleur n'est pas soustraite aux corps frottés, elle ne se *dégage* pas de leur masse : elle est le produit du frottement continu. C'est le travail du cheval attelé au manége qui se transforme en forces vives moléculaires, c'est-à-dire en chaleur. Pour ne laisser aucun doute sur sa pensée, Rumford ajoutait qu'il n'y aurait aucun profit à transformer en chaleur la force du cheval, attendu

(1) Mayer dit, dans ses *Remarques sur les forces de la nature inanimée*, publiées en 1842 : « Il faut que nous déterminions la hauteur à laquelle on doit élever un certain poids pour que le travail qu'il peut produire en tombant soit équivalent à l'échauffement d'un égal poids d'eau de zéro à 1°. » Il a évalué cette hauteur à 365m.

(2) RUMFORD, *Transactions philosophiques* (Abrégé, t. XVIII, p. 283; 1798.

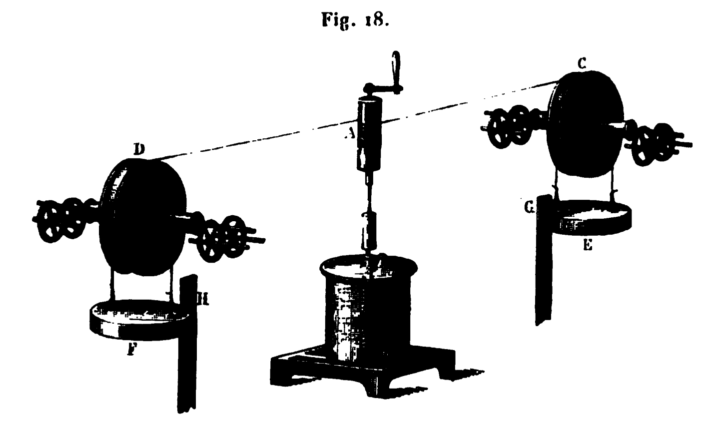
e le fourrage dont on le nourrit en produirait davantage, si le brûlait.

l suffit de modifier légèrement la disposition adoptée par mford pour obtenir une mesure exacte de l'équivalent méca-jue de la chaleur; car, dans cette expérience, le travail exté-ur est nul et le travail interne l'est aussi, pourvu que les faces frottantes soient assez dures pour que leur usure soit gligeable, et la masse d'eau échauffée assez grande pour prouver qu'une élévation de température très-faible : ainsi at final du système est en quelque sorte identique à son it initial.

C'est en effet d'une manière analogue qu'ont été exécutées, 1849, les expériences par lesquelles M. Joule [1] est par-nu, le premier, à mesurer exactement l'équivalent méca-que de la chaleur.

Un calorimètre B, plein d'eau ou de mercure, contient une ue à palettes mobile autour d'un axe AB (*fig.* 18); elle est

Fig. 18.



se en mouvement au moyen d'un double cordon qui passe r deux poulies C et D, et ces poulies sont sollicitées par deux ids E et F qui tombent d'une hauteur mesurée par des gles G et H. On répète vingt fois l'opération. Le travail des

[1] JOULE, *Transactions philosophiques* pour 1850, p. 41.

poids qui tombent est entièrement absorbé par les résistances passives : l'eau du calorimètre s'échauffe.

La chaleur produite est mesurée par les méthodes calorimétriques ordinaires ; on tient compte du refroidissement en suivant la marche des thermomètres pendant un temps (trente-cinq minutes) égal à la durée de l'expérience. Quant au travail détruit par la résistance du liquide, il est égal au travail total PH obtenu en multipliant la somme des deux poids par la hauteur qu'ils parcourent, diminué : 1° de l'effet du choc des poids sur le sol $\frac{1}{2}\frac{P}{g}v^2$, ou Ph, en appelant h la hauteur de chute nécessaire pour produire la vitesse v, qu'ils possèdent en arrivant au sol, vitesse mesurée par l'expérience ; 2° de l'effet des frottements extérieurs au calorimètre. Voici comment M. Joule s'y est pris pour mesurer ces derniers.

On sépare le treuil A de l'appareil calorimétrique, et l'on dispose un cordon unique entre les poids E et F, de telle sorte que quand l'un monte, l'autre descend ; on cherche ensuite, par tâtonnements, quel est le poids additionnel p nécessaire pour communiquer au système une vitesse sensiblement constante et égale à la vitesse moyenne dont il est animé pendant l'expérience. Le travail pH correspondant à la chute de ce poids p est absorbé par les frottements. Il est bien évident que cette dernière correction n'est qu'approximative.

Les résultats ainsi trouvés ont été confirmés par la réalisation d'autres expériences analogues, dans lesquelles la transformation du travail en chaleur s'effectuait par le frottement à sec d'un cône creux de fonte sur un cône plein de la même substance.

Voici les données numériques de l'expérience faite avec l'eau :

Élévation de température du calorimètre	0°,575 F.
Effet du rayonnement	0°,013
Somme des poids moteurs	406152grains
Poids équivalent au frottement nuisible	2837gr
Poids représentant le frottement des pivots ..	168gr
Chemin total parcouru par les poids	H = 1260po,248
Hauteur h équivalente au choc	h = 0po,008

e tableau suivant résume les résultats obtenus relativement valeur de E :

	Substance frottante.	E
Eau		424,9
Mercure...	Première expérience	425,0
	Deuxième expérience	426,3
Fer.......	Première expérience	426,7
	Deuxième expérience	425,6
	Moyenne	425,7

e nombre ainsi obtenu est presque identique au nombre ,1, calculé au moyen des chaleurs spécifiques des gaz. Il est ain d'ailleurs que, par le soin extrême qui a été apporté à expériences, la précaution minutieuse avec laquelle on a lué l'effet des causes d'erreurs très-minimes qu'elles prétent, elles méritent le plus haut degré de confiance, et s peuvent être prises pour termes de comparaison, quand voudra juger du degré d'exactitude que comportent les res méthodes employées à déterminer l'équivalent mécane de la chaleur.

ignalons, en passant, d'autres expériences de M. Joule, deses à mesurer, d'une manière toute différente, la chaleur agée par le frottement.

n sait que l'eau ne coule pas à travers un orifice suffisamt capillaire. Supposons qu'on la force à y passer en dépenle travail d'un piston chargé d'un poids considérable. Elle oule lentement; mais, comme un travail a été dépensé, elle échauffée. De mesures effectuées à cet égard en 1843 Joule [1] avait déduit pour E la valeur 425. M. Hirn [2] a vé dans des recherches analogues $E = 432$.

RCUSSION. — Losqu'une bille élastique tombe sur un plan narbre, elle ne produit presque pas de chaleur, parce que avail qu'elle a fait en tombant est restitué en totalité quand

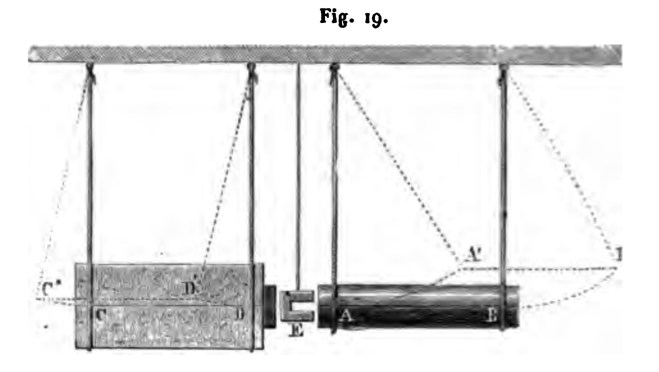
---

JOULE, *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXIII, p. 442.
HIRN, *Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur*, 1858, p. 1.
rie mécanique de la chaleur, 2e éd., 1re Partie, p. 55.

elle remonte à la même hauteur. Si on la remplace par u moins élastique, il y a moins de travail rendu, il y a j chaleur produite; enfin, si c'est une balle de plomb lan une arme à feu sur une plaque de fer, elle s'écrase, e sa force vive initiale est transformée en force vive molé en chaleur.

Pour mesurer l'équivalent mécanique de la chaleur de la percussion, M. Hirn (¹) a réalisé l'expérience su moins précise à coup sûr que celle de M. Joule, mais cep intéressante : un gros cylindre de fonte CD (*fig.* 19) es

Fig. 19.



tenu par des cordes verticales; son poids est P. En E est un morceau de plomb dont le poids et la chaleur spéc sont π et c. En AB est un deuxième cylindre horizont poids p. Si on le soulève en A' B' d'une hauteur h et qu laisse retomber comme un marteau, il écrasera le plo contre l'enclume CD. Mesurons le travail perdu et la c gagnée.

Le marteau a été élevé d'une hauteur h. Son travail de est ph; mais, en vertu de son élasticité, il se relève de h perdu une quantité de travail $p(h - h')$. D'autre part, clume s'est déplacée, elle a monté de H; elle a donc ab

(¹) HIRN, *Théorie mécanique de la chaleur*, 2ᵉ édition, 1ʳᵉ Partie, p suivantes.

n travail PH. La quantité $\mathfrak{E}$, définitivement absorbée par le lomb, est

$$\mathfrak{E} = p(h - h') - \text{PH}.$$

D'autre part, le plomb s'est échauffé d'une quantité θ, qui eut être appréciée avec beaucoup d'exactitude; il a gagné $c\theta$, et l'équivalent mécanique est

$$\frac{\mathfrak{E}}{\pi c \theta} = 425^{\text{kgm}}.$$

Il est à remarquer que les expériences précédentes réalisées, oit à l'aide du frottement, soit à l'aide de la percussion, ne sont as réversibles; elles ne nous fournissent pas le moyen de ansformer la chaleur en travail et de déterminer l'équivalent écanique à l'aide de la transformation inverse, comme nous vons pu le faire dans les expériences effctuées sur les gaz.

AUTRES MÉTHODES POUR LA DÉTERMINATION DE L'ÉQUIVALENT MÉ-ANIQUE DE LA CHALEUR. — Nous ne pouvons énumérer ici toutes s méthodes dont on a fait usage pour mesurer l'équivalent écanique de la chaleur. Nous nous bornerons à signaler, sans y isister, l'expérience très-intéressante de M. Hirn ([1]), sur la ansformation du travail en chaleur au moyen de la machine vapeur. Il déterminait : 1° la chaleur apportée par la vapeur ans les cylindres; 2° la chaleur transportée dans le condenseur; ° le travail effectué pendant le même intervalle de temps par machine à vapeur. Les nombres qu'il a trouvés, 310, 355, 08, 368, 453, 398, 606, 299, 387, sont assez peu concordants ntre eux; mais leur moyenne, 398, ne diffère que de $\frac{1}{17}$ de valeur de la moyenne 425 des expériences de précision. 'intérêt de cette mesure consiste surtout en cela qu'elle a été ite, non avec des appareils de laboratoire, mais sur de vraies achines industrielles, c'est-à-dire dans les conditions qui se ouvent effectivement réalisées dans la pratique des machines vapeur.

([1]) HIRN, *Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur*, p. 20, et *éorie mécanique de la chaleur*, 2e éd., 1re Partie, p. 20.

Nous signalerons à l'occasion, quand nous nous occuperons des phénomènes électriques, des mesures très-intéressantes de l'équivalent mécanique de la chaleur, qui ne pourraient être exposées ici avec fruit. M. Violle (¹) a trouvé 432 comme résultat de nombreuses expériences de ce genre.

En résumé, nous pouvons considérer l'invariabilité de l'équivalent mécanique de la chaleur comme un fait démontré expérimentalement, et nous l'admettrons désormais comme un principe.

Énergie interne ou potentielle. — Nous sommes partis d'une équation très-générale

$$(25\ bis)\qquad \mathfrak{E} = \tfrac{1}{2}(F_1 - F_0) + \int p\,dv + \tau + \tfrac{1}{2}(f_1 - f_0),$$

et nous avons choisi, pour la vérification du principe de l'équivalence de la chaleur et du travail, le cas où son second membre se réduit à $\frac{1}{2}(f_1 - f_0)$. Nous supposerons actuellement que le travail moteur $\mathfrak{E}$ est nul, ainsi que la variation de la force vive $F_1 - F_0$, mais que le travail intérieur τ est différent de zéro, ainsi que $\int p\,dv$. Nous représenterons toujours par Q le nombre de calories équivalent à $\frac{1}{2}(f_1 - f_0)$, en convenant, comme précédemment, de compter positivement la chaleur absorbée et négativement la chaleur dégagée. L'équation (25 *bis*) se réduit à

$$\int p\,dv + \tau - EQ = 0;$$

d'où

$$(28)\qquad Q = \frac{\tau}{E} + \frac{1}{E}\int p\,dv.$$

La chaleur absorbée Q se compose de deux parties : l'une $\frac{1}{E}\int p\,dv$, équivalente à la production du travail extérieur des dilatations, l'autre $\frac{\tau}{E}$ équivalente au travail intérieur τ.

On désigne sous le nom d'*énergie interne* ou *potentielle* d'un corps, et l'on représente par U, la quantité totale de cha-

(¹) Violle, *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XXI, p. 64.

que le corps est susceptible de dégager par le travail des es moléculaires. Quand le corps absorbe la quantité de cha- Q, son énergie interne s'accroît de la portion $\frac{\tau}{E}$ de cette leur qui n'est pas employée à réaliser du travail externe. nt donc U_0 et U_1 les valeurs de U correspondant à l'état al et à l'état final, on a

$$\frac{\tau}{E} = U_1 - U_0,$$

d'après l'équation (28),

$$Q = (U_1 - U_0) + \frac{1}{E}\int p\,dv. \quad)$$

ınd la transformation considérée est infiniment petite, l'é- ıtion (29) devient

$$dQ = dU + \frac{1}{E}p\,dv \ (^1); \quad)$$

ù le théorème suivant :

La différence entre la chaleur absorbée et l'équivalent orifique du travail externe produit est égale à l'accroisse- nt de l'énergie interne.

Dans le cas des gaz nous avons vu (p. 95*) que dQ a pour va- r $c\,dt + \frac{1}{E}p\,dv$.

La variation dU de l'énergie intérieure est donc $c\,dt$, et, sque c est constant, ne dépend que de la variation de tem- ature. Elle est indépendante de la variation du volume ou a pression à température constante.

en résulte que le travail interne τ est toujours nul dans les qui se détendent à température constante.

ERGIE ACTUELLE. — ÉNERGIE TOTALE. — Revenons encore à ıation (25 *bis*) et supposons le travail moteur $\mathfrak{E}$ nul, mais $- F_0$, $\int p\,dv$, τ, $f_1 - f_0$ différents de zéro. La somme $\frac{1}{2}$F

(1) Voir, au sujet de la fonction U, la note de la p. 99*.

des forces vives sensibles, que possèdent à un moment do
les diverses parties du système considéré, équivaut à une qu
tité de chaleur $\frac{1}{2}\frac{F}{E}$, qu'on désigne sous le nom d'*énergie*
tuelle du système et que nous représenterons par ε.

La somme de l'énergie interne et de l'énergie actuelle
souvent désignée sous le nom d'*énergie totale*.

D'après ce qui précède, l'équation (25 *bis*) peut s'écrire, da
le cas actuel,

$$(31)\qquad Q = \left[(U_1 - U_0) + (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)\right] + \frac{1}{E}\int p\,dv;$$

et, pour une transformation infiniment petite,

$$(32)\qquad dQ = (dU + d\varepsilon) + \frac{1}{E}p\,dv.$$

La différence entre la chaleur absorbée et l'équivalent
lorifique du travail produit est égale à l'accroissement
l'énergie totale du système.

Enfin, quand le travail moteur $\mathfrak{T}$ n'est pas nul, non plus q
les termes du second membre de l'équation (25 *bis*), c'est-
dire dans le cas le plus général, cette équation peut s'écrire

$$(33)\qquad \frac{1}{E}\mathfrak{T} + Q = (U_1 - U_0) + (\varepsilon_1 - \varepsilon_0) + \frac{1}{E}\int p\,dv,$$

et l'on a pour une transformation élémentaire

$$(34)\qquad \frac{1}{E}d\mathfrak{T} + dQ = (dU + d\varepsilon) + \frac{1}{E}p\,dv.$$

L'accroissement de l'énergie totale est égal à la somme
la chaleur absorbée et de l'équivalent calorifique du trav
moteur, diminué de l'équivalent calorifique du travail ext
rieur effectué.

CHAPITRE V.

PRINCIPE DE CARNOT.

ésentation géométrique dé l'état d'un corps. — Détente d'un gaz ns variation de chaleur. — Application : écoulement des gaz. — Exrience de MM. W. Thomson et Joule. — Lignes isothermes et lignes iabatiques. — Machines à gaz. — Cycle de Carnot. — Cycles réverbles et non réversibles. — Le coefficient économique correspondant un cycle de Carnot, fonctionnant entre les températures T_1 et T_2, t maximum pour tout cycle réversible compris dans le même interlle de température. — Machine à air chaud d'Ericsson.

cipe de Carnot. — Extension du principe de Carnot à un cycle réverble quelconque. — Définition théorique de la température; températre absolue. — Cycles non réversibles. — Coefficient économique.

lication du principe de l'équivalence et du principe de Carnot aux angements de volume des corps. — Chaleur latente de dilatation. — fets thermiques de la compression. — Chaleur spécifique des liquides volume constant. — Élasticité de traction. — Propriétés particulières ı caoutchouc.

tion caractéristique. — Propriété générale des lignes isothermes et iabatiques. — Quantités nécessaires pour définir complétement un rps au point de vue mécanique.

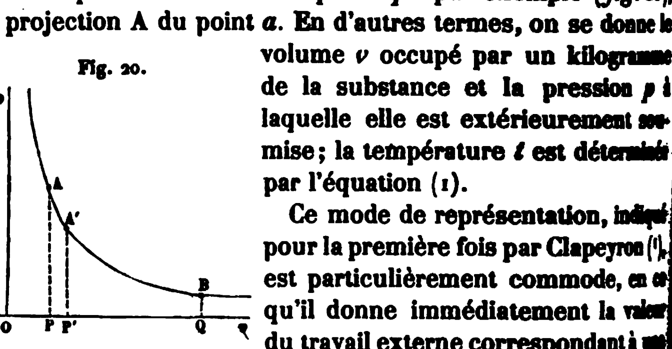
PRÉSENTATION GÉOMÉTRIQUE DE L'ÉTAT D'UN CORPS. — Un corps défini par une équation (1)

$$F(p, v, t)$$

e la pression uniforme exercée à sa surface, son volume a température. Si l'on considère p, v, t comme des coornées courantes, l'équation (1) représente une surface dont que point a caractérise une manière d'être possible du s. Chaque transformation subie par le corps est accomnée d'un déplacement de ce *point figuratif* sur la surface ésentée par l'équation (1).

Au lieu de considérer le point a lui-même, il est plus commode de définir l'état d'un corps par la position qu'occupe dans l'un des plans coordonnés le plan Opv par exemple (*fig.* 20), la projection A du point a. En d'autres termes, on se donne le volume v occupé par un kilogramme de la substance et la pression p à laquelle elle est extérieurement soumise; la température t est déterminée par l'équation (1).

Fig. 20.



Ce mode de représentation, indiqué pour la première fois par Clapeyron (¹), est particulièrement commode, en ce qu'il donne immédiatement la valeur du travail externe correspondant à une transformation quelconque du corps considéré. Quand le point figuratif éprouve le déplacement infiniment petit AA' (*fig.* 20), la pression éprouve la variation dp, le volume la variation dv, et le travail extérieur a pour expression pdv (p. 91*), c'est-à-dire l'aire du trapèze infiniment petit AA'P'P. Quand le point figuratif éprouve un déplacement fini AB, le travail extérieur est $\int p dv$, c'est-à-dire l'aire curviligne ABQP.

Remarquons que, pour passer de A en B, le point figuratif A peut décrire un nombre infini de trajectoires différentes, correspondant à autant de valeurs déterminées de l'aire curviligne et du travail extérieur. Analytiquement la différentielle

$$p dv = p \left(\frac{dv}{dp} dp + \frac{dv}{dt} dt \right)$$

est une fonction des deux variables indépendantes p et t, qui n'est pas une différentielle exacte. Elle ne peut être intégrée que quand on connaît une relation entre p et t, c'est-à-dire le chemin suivi dans la transformation.

DÉTENTE D'UN GAZ SANS VARIATION DE CHALEUR. — La quantité de chaleur absorbée par un corps dont la pression et le volume

(¹) CLAPEYRON, *Journal de l'École Polytechnique*, t. XIV (*Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur*).

ɔnt des variations infiniment petites dv et dp est

$$dQ = k\,dp + \lambda\,dv.$$

allons considérer le cas particulier d'un gaz parfait et
ɔr à quelle condition doivent satisfaire les variables p
ur que dQ soit constamment nul, c'est-à-dire pour que
se détende sans absorption ni dégagement de chaleur.
rès les équations (18) du Chapitre précédent, la valeur
se réduit à

$$dQ = \frac{273}{p_0 v_0}(cv\,dp + Cp\,dv).$$

dition $dQ = 0$ équivaut à

$$v\,dp + \frac{C}{c}p\,dv = 0$$

$$\frac{dp}{p} + \frac{C}{c}\frac{dv}{v} = 0.$$

remier membre de l'équation (3) est la différentielle de

On a, en intégrant,

$$\mathrm{L}\,pv^{\frac{C}{c}} = \text{const.},$$

sant des logarithmes aux nombres,

$$pv^{\frac{C}{c}} = \text{const.}$$

onstante est déterminée par l'état initial ; on a donc

$$pv^{\frac{C}{c}} = p_0 v_0^{\frac{C}{c}}.$$

uation (4), donnée pour la première fois par Laplace (¹),
e une loi analogue à la loi de Mariotte et nous sera
ıais d'un grand usage.

PLACE, *Mécanique céleste*, t. V, p. 153 et suivantes.
D, auquel certains auteurs attribuent cette formule, n'en a fourni qu'une
ration inexacte (*Mécanique rationnelle*, t. II, p. 64, et XIVe Cahier du
de l'École Polytechnique).

APPLICATION. — ÉCOULEMENT DES GAZ. — Nous considérons un gaz s'écoulant, par un orifice, d'un récipient où la pression est constante et égale à p_1, dans un autre récipient où la pression est p_2. Les deux enceintes sont supposées imperméables à la chaleur, et l'on fait abstraction du frottement. Dans ces conditions le gaz se détend à *chaleur constante*, c'est-à-dire de telle sorte que l'équation (4) est toujours vérifiée, dans tous les états par lesquels passe le gaz au voisinage de l'orifice.

Supposons le régime uniforme de l'écoulement établi, et considérons une masse de gaz pesant 1^{kg} et située assez loin en arrière de l'orifice pour être à la pression initiale p_1 : elle occupe un volume v_1 et sa température est t_1. Considérons de plus une masse égale de gaz en avant de l'orifice où elle possède la pression p_2, la température t_2 et le volume v_2. D'après la définition des gaz parfaits, on a entre les données initiale et finale une première relation

$$(5) \qquad \frac{p_1 v_1}{1+\frac{t_1}{273}} = \frac{p_2 v_2}{1+\frac{t_2}{273}}.$$

La condition de la détente à chaleur constante fournit une deuxième relation

$$(6) \qquad p_1 v_1^{\frac{C}{c}} = p_2 v_2^{\frac{C}{c}}.$$

Ces équations déterminent complétement le volume v_2 et la température t_2, quand l'état initial est connu et que l'on donne p_2.

Mais le gaz, chassé à travers l'orifice, acquiert une certaine vitesse de translation w qu'il faut aussi déterminer. A cet effet, nous emploierons l'équation généralisée du travail, en remarquant que, dans le cas actuel, la quantité de chaleur Q fournie de l'extérieur et le travail moteur $\mathfrak{E}$ sont nuls l'un et l'autre [équation (33), p. 114*]. L'équation qu'il faut employer est

$$(7) \qquad (U_2 - U_1) + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + \frac{1}{E}\int p\,dv = 0.$$

Reste à déterminer les trois termes du premier membre de cette équation.

En premier lieu, la force vive initiale ε_1 du gaz est nulle, et, isqu'il possède à la fin la vitesse de translation w, 1^{kg} de gaz, nt la masse est $\frac{1}{g}$, acquiert la force vive $\frac{w^2}{g}$, et l'on a $\varepsilon_2 = \frac{w^2}{2g}$. Quant à la variation de l'énergie intérieure, puisque le gaz st refroidi de t_1 à t_2, elle est égale à $U_2 - U_1 = c(t_2 - t_1)$. Il reste enfin à évaluer le travail extérieur $\int p dv$. A cet effet nsidérons, à partir de l'orifice O d'écoulement, deux sections et A' (*fig.* 21) au delà desquelles la pression peut être considérée comme invariable. Soient $AB = v_1$ et $A'B' = v_2$ les vo-

Fig. 21.

v_1 v_2 B p_1 A O A' p_2 B'

ımes occupés en arrière de A et en avant de A' par des masses e gaz pesant aussi 1^{kg}. Au bout d'un temps suffisant la masse A' se sera transportée en AB', et le travail des pressions ctérieures aura pour expression

$$\int p dv = p_2 v_2 - p_1 v_1.$$

uisque l'état de la portion commune AA' n'a pas changé, est le travail extérieur correspondant à l'écoulement de 1^{kg} de ız.

Ce travail est susceptible d'une expression encore plus mple. Soient p_0 et v_0 la pression et le volume de 1^{kg} du gaz zéro; on a, d'après l'équation (20) du Chapitre précédent,

$$p_2 v_2 = p_0 v_0 \left(1 + \frac{t_2}{273}\right) = \frac{C - c}{E}(273 + t_2);$$

de même

$$p_2 v_2 - p_1 v_1 = \frac{C - c}{E}(t_2 - t_1).$$

Il ne reste plus qu'à effectuer les substitutions dans l'équan (7); on a définitivement

$$c(t_2 - t_1) + \frac{w^2}{2g} + (C - c)(t_2 - t_1) = 0$$

$$\frac{w^2}{2g} = C(t_1 - t_2).$$

L'élimination de v_1 et v_2 entre les équations (5) et (6) donne, pour déterminer t_2,

$$(9) \qquad \frac{1+\frac{t_2}{273}}{1+\frac{t_1}{273}} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{C}{c}-1};$$

quand t_2 est connu, on détermine w par l'équation (8).

En supposant $t_1 = 30^\circ$, $p_1 = 1^{atm},5$, $p_2 = 1^{atm}$, on trouve $w = 258^m$ par seconde et $t_2 = -4^\circ$ [1].

Expérience de MM. W. Thomson et Joule. — Nous sommes maintenant en mesure de comprendre en quoi ont consisté les expériences de MM. Thomson et Joule, que nous avons signalées (p. 94*) sans les décrire, et qui ont permis de mesurer approximativement la valeur du travail interne dans les gaz.

Supposons qu'on substitue à l'orifice d'écoulement en mince paroi un tampon de coton, ou tout autre corps poreux, à travers lequel s'effectue la transition de la pression p_1 à la pression p_2, de telle sorte que le gaz ne puisse prendre qu'une vitesse d'écoulement insensible $w = 0$; on aura $t_2 = t_1$ [équation (8')], et par suite le gaz obéira à la loi de Mariotte, et l'on aura $p_2 v_2 = p_1 v_1$. C'est ainsi que les choses se passeront pour un gaz parfait : un thermomètre placé au delà du tampon poreux accusera une température identique à la température t_1 du gaz en arrière de l'orifice d'écoulement. Mais, si l'accroissement de volume est accompagné d'un travail interne appréciable, la température t_2 sera inférieure à t_1.

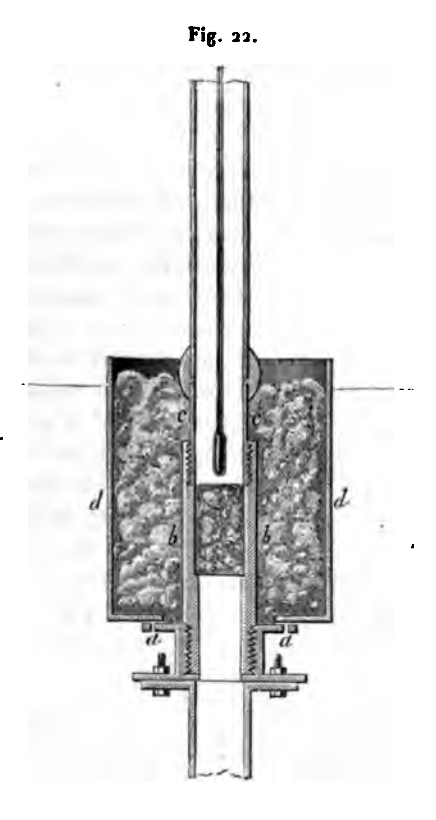
Dans les expériences de MM. Thomson et Joule, le gaz traversait un long serpentin de cuivre, où il prenait exactement la température de l'eau du calorimètre dans lequel le serpentin était plongé. Le serpentin était terminé par un cylindre de buis, fermé par le tampon de coton bb (*fig.* 22), protégé lui-même contre tout réchauffement par un cylindre de buis concentrique d rempli aussi de coton : le thermomètre était placé immédiatement au-dessus de bb.

---

(1) *Voir* Briot, *Théorie mécanique de la chaleur*, Paris, Gauthier-Villars, 1869, p. 129.

Dans ces conditions on observa un refroidissement du gaz, sensiblement proportionnel à la différence de pression sous laquelle avait lieu l'écoulement. Cet abaissement de température est, pour l'air, de $0°,262$ par atmosphère environ; mais il

Fig. 22.



est bien plus grand pour les gaz non permanents. Ainsi, pour l'acide carbonique à 20°, il est de $1°,151$ par atmosphère.

Le refroidissement et, par suite, la grandeur du travail interne, sont d'autant plus faibles que la température est plus élevée. Ainsi, pour l'acide carbonique à $91°,5$, le refroidissement n'est plus que de $0°,703$ par atmosphère.

A la température ordinaire (20°) le travail interne n'est pour l'acide carbonique que la 125e partie du travail externe $\int p\,dv$;

pour l'air cette fraction se réduit à $\frac{1}{300}$, et pour l'hydrogène à $\frac{1}{1250}$.

Lignes adiabatiques. — Lignes isothermes. — Revenons à la considération des gaz parfaits : leur détente à température constante est régie par la loi de Mariotte, et leur détente sans variation de chaleur par la formule de Laplace

$$pv^{\frac{C}{c}} = p_0 v_0^{\frac{C}{c}}.$$

Quand on considère p et v comme des coordonnées courantes, l'équation (4) représente une courbe hyperbolique RS (*fig.* 23), qui se rapproche plus rapidement de l'axe des volumes que de l'axe des pressions. Cette ligne, caractéristique de la transformation d'un gaz sans variation de chaleur, se nomme ligne de *nulle transmission* ou *adiabatique*. Quand le point figuratif se déplace sur cette courbe, dans le sens RS des abscisses croissantes, le gaz exécute un travail extérieur positif $\int p\,dv$, et se refroidit ; quand le point figuratif se déplace en sens contraire, le travail extérieur est négatif, et le gaz s'échauffe. Ainsi la variation de température s'exécute toujours en sens inverse de la variation du volume.

Fig. 23.

L'équation

$$(11)\qquad pv = p_0 v_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right),$$

qui exprime la loi de Mariotte, représente, pour chaque valeur de t, une hyperbole équilatère RS, ayant pour asymptotes les axes de coordonnées. Cette ligne caractérise la transformation d'un gaz à température constante, d'où son nom de ligne *isotherme*.

Nous avons vu que l'énergie interne d'un gaz ne dépend que de sa température, c'est-à-dire que, quand un gaz parfait se détend à température constante, le travail extérieur effectué est équivalent à la chaleur absorbée, et inversement. Quand

le point figuratif se déplace sur la courbe isotherme dans le sens MN (*fig.* 24), c'est-à-dire quand le volume augmente, il y a de la chaleur absorbée; quand le volume diminue, il y a de la chaleur dégagée.

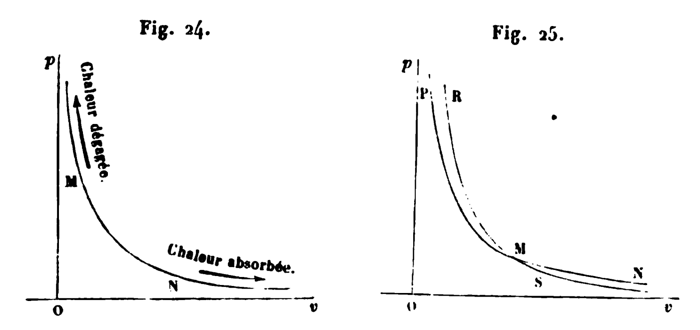


Fig. 24. Fig. 25.

Par un point quelconque M (*fig.* 25) du plan pOv, passent toujours une ligne isotherme MN et une ligne adiabatique RS, car, à partir de l'état initial caractérisé par le point figuratif M, on peut toujours concevoir que le gaz éprouve une transformation, soit à température constante, soit à chaleur constante. D'après les équations des deux sortes de lignes, on reconnaît sans peine que toute ligne adiabatique est plus inclinée vers l'axe des v que les lignes isothermes; on voit de même qu'une ligne adiabatique donnée rencontre toutes les lignes isothermes, et inversement; mais que deux lignes isothermes ne peuvent se rencontrer entre elles, non plus que deux lignes adiabatiques.

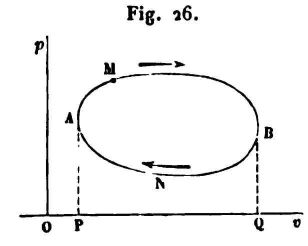
MACHINES A GAZ. — Quand un gaz se transforme sans variation d'énergie actuelle (p. 113*), le travail extérieur produit est représenté en grandeur et en signe par $\int p\,dv$, la température varie d'une manière continue et l'on a, en désignant par p, v, t les valeurs des variables à un instant quelconque, par t_1 la température initiale, par t_2 la température finale, par Q la chaleur absorbée, les relations

$$(12) \qquad pv = p_0 v_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right),$$

$$(13) \qquad Q = c(t_2 - t_1) + \frac{1}{E}\int p\,dv.$$

Toute machine à gaz doit satisfaire à cette condition qu'une masse de gaz déterminée serve d'une manière continue et indéfinie à transformer la chaleur en travail. Cela n'est possible que si, à la suite d'une série convenable d'opérations, le gaz revient à son volume, à sa pression et à sa température primitives, c'est-à-dire éprouve des transformations périodiques. On dit alors que le gaz parcourt un *cycle fermé;* le point figuratif de l'état du gaz parcourt lui-même une ligne fermée AMBN (*fig.* 26) caractéristique du cycle que l'on considère.

Fig. 26.



A une révolution entière MBAM, exécutée dans le sens de la flèche, correspond la production d'un travail extérieur égal à l'aire circonscrite par la courbe. Comme d'ailleurs la température initiale et la température finale ont une valeur identique, puisque l'on est revenu au même point M, le premier terme de l'équation (13) est nul, et l'on a simplement

$$(14)\qquad Q = \frac{1}{E}\int p\,dv = \frac{\mathfrak{E}}{E}.$$

La totalité de la chaleur absorbée est transformée en travail externe, c'est-à-dire en travail utilisable.

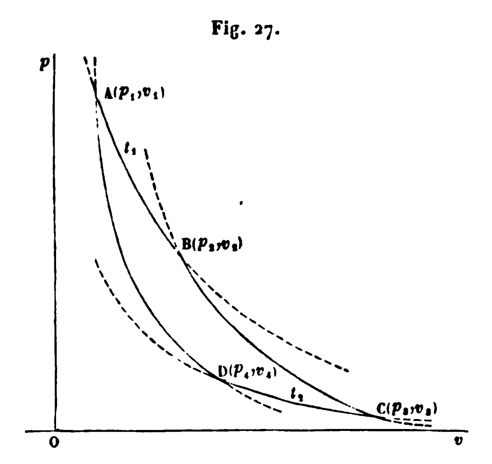
Remarquons que, si l'on mène, à la courbe MBA, deux tangentes parallèles à l'axe des p, le cycle se trouve divisé par les points de tangence A et B en deux portions AMB, BNA, telles que dans la première le gaz exécute un travail extérieur PAMBQ et dépense de la chaleur empruntée soit à lui-même, soit aux corps environnants qui peuvent lui en céder; tandis que dans la seconde il exécute un travail négatif BQPAN, en s'échauffant lui-même, ou en cédant de la chaleur aux corps voisins; et puisque le gaz, parti de l'état A, je suppose, revient en A, c'est-à-dire au même volume, à la même pression et à la même température, il faut en définitive qu'une quantité de chaleur équivalente au travail BQPAN ait été empruntée par lui à des *corps chauds* et cédée à des *corps froids*. Ce transport de chaleur, non employée à effectuer du travail, est un phéno-

mène corrélatif de la transformation de la chaleur en travail, et l'accompagne nécessairement ([1]).

On nomme *coefficient économique* d'un moteur thermique le rapport $\frac{\text{AMBN}}{\text{PAMBQ}}$ de la quantité de chaleur transformée à la quantité totale de chaleur empruntée, pendant la durée d'un cycle complet, aux sources de chaleur qui alimentent la machine. La valeur du coefficient économique d'un moteur à gaz dépend évidemment de la nature du cycle parcouru.

CYCLE DE CARNOT. — On nomme *cycle de Carnot* ([2]) un cycle formé de deux portions d'isothermes AB et DC, et de deux portions de lignes adiabatiques BC et AD. Ce cycle est parcouru dans le sens ABCDA (*fig.* 27).

Fig. 27.



1° De A en B le gaz est à la température fixe t_1 ; il travaille en empruntant de la chaleur à une source à t_1^0, par exemple à

([1]) C'est ce que Sadi Carnot a reconnu le premier. Il compare la chute de chaleur, dont une machine à feu est le siége, à la chute d'eau qui alimente une machine hydraulique; dans un cas comme dans l'autre, pas de chute, pas de travail (*Réflexions sur la puissance motrice du feu*, Paris, 1824).

([2]) Sadi Carnot, *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, Paris, 1824. Ce Mémoire a été réédité dans le tome Ier de la 2e série des *Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*.

un bain liquide de masse très-grande par rapport à celle du gaz. La chaleur absorbée Q_1 est, en désignant par $p_1 v_1, p_2 v_2$ les valeurs du volume et de la pression en A et en B,

$$Q_1 = \frac{1}{E}\int_{p_1}^{p_2} p\,dv.$$

Puisque la ligne AB est isotherme, on a d'ailleurs

$$pv = p_1 v_1 = p_2 v_2 = p_0 v_0 \left(1 + \frac{t_1}{273}\right);$$

par suite,

$$p\,dv = -v\,dp = -\frac{p_0 v_0}{p}\left(1 + \frac{t_1}{273}\right)dp,$$

$$(15)\quad \begin{cases} Q_1 = \dfrac{1}{E}\displaystyle\int_{p_1}^{p_2} p\,dv = \dfrac{1}{E} p_0 v_0 \left(1 + \dfrac{t_1}{273}\right)\int_{p_2}^{p_1}\dfrac{dp}{p} \\ \quad = \dfrac{1}{E} p_0 v_0 \left(1 + \dfrac{t_1}{273}\right) \mathrm{L}\dfrac{p_1}{p_2}. \end{cases}$$

2° De B en C le gaz se détend sans variation de chaleur; et, puisque son volume augmente, il se refroidit de la température t_1, qu'il possédait en B, à la température t_2 correspondant à la ligne isotherme DC.

3° De C en D le gaz parcourt une ligne isotherme dans le sens des volumes décroissants; il abandonne aux corps environnants (par exemple un bain de très-grande masse à température t_2) une certaine quantité de chaleur Q_2, que l'on calculera comme précédemment. Soient p_3, v_3, p_4, v_4 les pressions et les volumes correspondant aux points C et D, on aura

$$(15\ bis)\qquad Q_2 = \frac{1}{E} p_0 v_0 \left(1 + \frac{t_2}{273}\right) \mathrm{L}\frac{p_4}{p_3}.$$

4° Enfin de D en A le gaz est comprimé sans variation de chaleur, et par suite il se réchauffe de la température t_2 à la température initiale t_1.

On observera que les volumes et les pressions (p_1, v_1),

... sont liées par les relations

$$p_1 v_1 = p_2 v_2,$$
$$p_2 v_2^{\frac{C}{c}} = p_3 v_3^{\frac{C}{c}},$$
$$p_3 v_3 = p_4 v_4,$$
$$p_4 v_4^{\frac{C}{c}} = p_1 v_1^{\frac{C}{c}},$$

ıt que les quatre transformations ont été opérées, la
: et la troisième suivant la loi de Mariotte, la deuxième
trième suivant la loi de Laplace.

quatre relations on tire (¹)

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_4}{p_3}.$$

:fficient économique u est, par définition,

$$= \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\left(1 + \frac{t_1}{273}\right) L \frac{p_1}{p_2} - \left(1 + \frac{t_2}{273}\right) L \frac{p_4}{p_3}}{\left(1 + \frac{t_1}{273}\right) L \frac{p_1}{p_2}}.$$

quant la relation (16), il vient

$$u = \frac{1}{273} \frac{t_1 - t_2}{1 + \frac{t_1}{273}},$$

ɔsant $T = 273 + t$,

$$u = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

une machine à gaz, fonctionnant d'après un cycle ›*t, le coefficient économique est proportionnel à la température* $t_1 - t_2 = T_1 - T_2$, *et en raison inverse*

ıffit de multiplier les quatre équations membre à membre, après la première et la troisième à la puissance $\frac{C}{c}$.

de la température la plus haute du cycle T_1, *comptée à partir de* 273° *au-dessous de zéro* C.

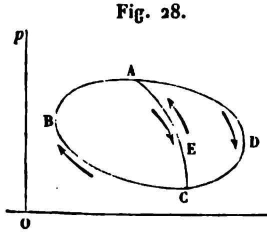
CYCLES RÉVERSIBLES ET NON RÉVERSIBLES. — On dit qu'un cycle est réversible quand on peut supposer indifféremment, et sans absurdité, que ce cycle est parcouru dans le sens direct ou dans le sens rétrograde. Il ne peut en être ainsi que sous deux conditions, que nous allons spécifier :

1° Le gaz que l'on considère doit toujours se trouver en relation avec des corps dont la température soit égale à la sienne; supposons en effet que, dans le cycle direct, et pour un déplacement infiniment petit MM′ du point figuratif, le gaz effectue un travail extérieur positif avec absorption de chaleur; il faut que la température t' du milieu ambiant soit supérieure ou au moins égale à la température t du gaz, $t' \geq t$. Si maintenant nous supposons le cycle parcouru en sens inverse, de M′ en M, il y aura production de travail négatif et dégagement de chaleur, ce qui ne peut avoir lieu que si l'on a $t' \leq t$. Quand le cycle sera réversible, les deux transformations pourront s'effectuer indifféremment, ce qui exige qu'en chaque point du cycle on ait $t = t'$.

2° La pression extérieure p' doit à chaque instant être égale à la pression p du gaz; car, si de M en M′ le gaz augmente de volume, on a dans le cas du cycle direct $p \geq p'$, et dans le cas du cycle inverse $p \leq p'$. La valeur $p' = p$ est la seule qui satisfasse aux deux conditions imposées pour la réversibilité du cycle.

Pourvu que les deux conditions $p = p'$, $t = t'$ soient remplies, le cycle est réversible. Une même courbe fermée, de forme arbitraire, représente donc un cycle réversible ou non réversible, suivant que l'on suppose que les conditions relatives au milieu extérieur sont ou ne sont pas réalisées.

Fig. 28.



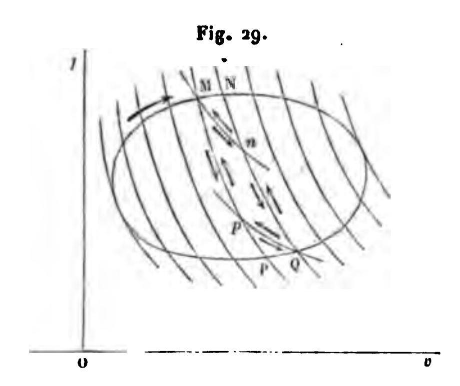
Un cycle réversible peut être décomposé d'une infinité de manières en deux cycles réversibles. Il suffit pour cela (*fig.* 28) de

eux points quelconques A et C, de la courbe figu-
cycle, par une ligne arbitraire AEC telle, que chacun
éments corresponde à une transformation réversible;
ɔoser que le point figuratif parcourt les deux cycles
ECB, CEAD : l'addition des deux transformations in-
EC, CEA n'introduit ni production de travail, ni varia-
ıaleur.

ɛfficient économique correspondant à un cycle de fonctionnant entre les températures T_1 *et* T_2, *est* *n, c'est-à-dire supérieur ou au moins égal au coef-* *onomique correspondant à tout autre cycle réver-* *ıpris dans le même intervalle de température.*

lémontrer ce théorème, considérons un cycle fermé
ɛ quelconque, et décomposons-le (*fig.* 29) en une in-

Fig. 29.

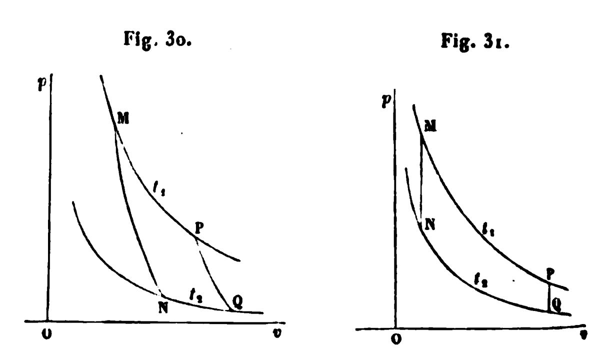


cycles de la manière suivante; menons une série de
iabatiques infiniment voisines, telles que MP, NQ, ...;
oints d'intersection M, Q de ces lignes et de la courbe
ɛ le cycle, menons des arcs Mn, Qp de lignes isothermes,
re à former des cycles de Carnot d'aire infiniment petite,
MnQp. Le cycle total équivaut, d'après le théorème
ıt, à l'ensemble de tous les cycles de Carnot que nous
e créer, auxquels il faut encore ajouter les petits cycles
ires MNn, pQP, compris entre une ligne adiabatique,
ɛ isotherme et la courbe. Mais la somme des aires em-

brassées par ces derniers cycles, et par suite la dépens transport de chaleur correspondants, tendent vers zéro, les lignes MP, NQ sont infiniment voisines. Nous nous rons donc à considérer les cycles Mn, Qp.

Le coefficient économique du cycle total est inférieu plus égal au plus grand coefficient économique des cycl tiels; c'est-à-dire, *a fortiori*, au coefficient économiqu machine de Carnot fonctionnant entre les limites extrê température T_1 et T_2 qui caractérisent le cycle considé

CYCLES COMPRENANT DEUX PORTIONS D'ISOTHERMES. — La tion expérimentale du cycle de Carnot présente une gr ficulté : dans les transformations à chaleur constante qu doit subir, il se trouve nécessairement en contact avec c corps, et ceux-ci devraient suivre les variations de temp résultant de sa détente, sans toutefois lui enlever ni lui de chaleur, ce qui est impossible. Toutefois il est évide si l'on remplace la transformation à chaleur constante p transformation avec variation de chaleur, on pourra obt nouveaux cycles pratiquement aussi avantageux que le c Carnot, pourvu que toute la chaleur cédée par le gaz transformation PQ, qui l'amène de la température la plus h à la température la plus basse t_2, puisse être ultérieu



employée à élever le gaz de t_2 à t_1, sans perte aucune. O prendre pour la ligne PQ telle ligne que l'on voudra (*fig* la ligne MN, suivie par le gaz pour revenir de t_2 à t_1, s

complétement déterminée. D'ailleurs les lignes MP et NQ ont toujours des lignes isothermes.

On peut, par exemple, choisir pour PQ (*fig.* 31) une ligne parallèle à l'axe des p, c'est-à-dire refroidir le gaz sous volume constant; la quantité de chaleur perdue par le gaz de P en Q est $(t_1 - t_2)$. Une quantité de chaleur égale devrait être fournie au gaz, pour le ramener à la température t_1, en suivant une autre parallèle MN à l'axe des p, puisque c est invariable; le cycle MPQN satisfait donc à la condition imposée (¹).

(¹) Il faut, bien entendu, supposer les appareils disposés de façon que la chaleur déposée par le gaz qui se refroidit de $t+dt$ à t soit employée à élever ultérieurement sa température de t à $t+dt$.

La relation générale qui lie les deux lignes PQ et MN est d'ailleurs facile à trouver; le gaz à t°, qui se refroidit de dt en se transformant suivant la ligne quelconque PQ, abandonne une quantité de chaleur

$$dQ = C\,dt + \frac{1}{E}p\,dv;$$

pour l'échauffer de t à $t+dt$ suivant la courbe MN, il faudra lui fournir la même quantité de chaleur. En désignant par p' et v' les coordonnées correspondant à la température t sur la courbe MN, on a donc

$$dQ = C\,dt + \frac{1}{E}p'\,dv',$$

par suite

$$(1)\qquad p\,dv = p'\,dv'.$$

Mais les deux transformations élémentaires inverses considérées ayant lieu entre l'isotherme à température t et l'isotherme à $t+dt$, les quantités p, p', v, v' sont liées par la loi de Mariotte. On a donc

$$(2)\qquad pv = p'v' \quad \text{ou} \quad \frac{p'}{p} = \frac{\frac{1}{v'}}{\frac{1}{v}};$$

et, en tenant compte de (1),

$$\frac{dv}{v} = \frac{dv'}{v'},$$

ou, en intégrant,

$$L\frac{v'}{v} = \text{const.},$$

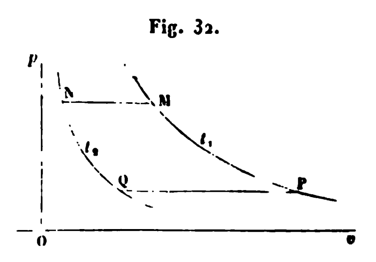
d'où, enfin,

$$v' = mv.$$

Nous désignons par m une constante quelconque.

On peut encore prendre pour PQ et MN des parallèles à l'axe des v, comme le montre la *fig.* 32 ; la quantité de chaleur absorbée de N en M, et restituée de P en Q, est C $(t_1 - t_2)$.

Fig. 32.



Le cycle NMPQ (*fig.* 32) est connu sous le nom de *cycle d'Ericcson* (1).

MACHINE A AIR CHAUD D'ERICCSON. — Il n'entre pas dans nos vues de faire des descriptions de machines. Toutefois il importe de donner une idée de la manière dont on peut réaliser expérimentalement, au moins d'une manière approximative, un cycle imposé d'opérations. Nous prendrons pour exemple le moteur à air chaud d'Ericcson.

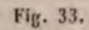
La pièce essentielle de l'appareil (*fig.* 33) est un piston AD, formé de deux parties qui se déplacent, en conservant leur distance invariable, dans des corps de pompes superposés de section inégale. La capacité comprise entre les deux portions du piston est en libre communication avec l'atmosphère; d'ailleurs le corps du piston A est formé de matières imperméables à la chaleur, telles que briques pilées, etc.

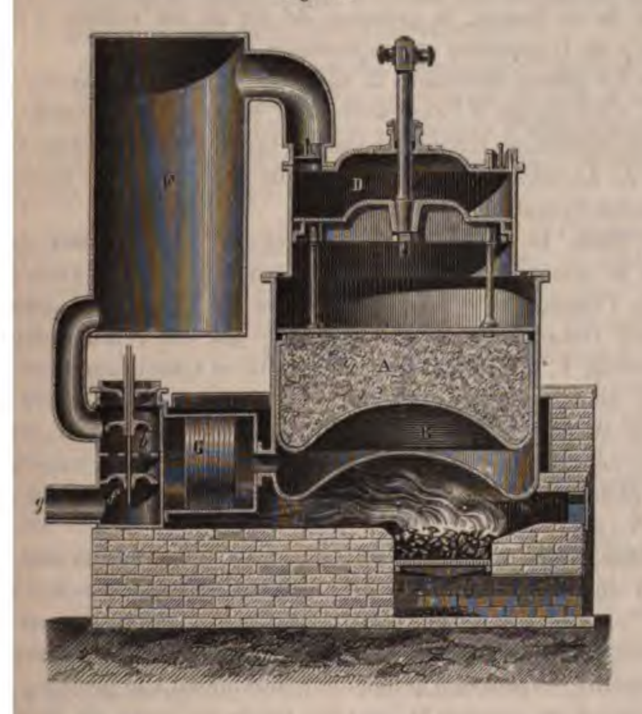
L'air qui alimente la machine est puisé dans l'atmosphère par la partie supérieure du corps de pompe D, et rejeté à l'extérieur par l'orifice g, après avoir subi une série de transformations qui l'ont ramené à la pression et à la température qu'il possédait primitivement. On peut donc admettre, comme nous l'avons supposé théoriquement, que c'est toujours la même masse d'air qui parcourt le cycle d'Ericcson.

(1) *Voir* VERDET, *Théorie mécanique de la chaleur*, t. Ier, p. 143.

ivons maintenant la série des opérations sur le diagramme
ycle (*fig.* 32) et en même temps sur la *fig.* 33.

Le piston est au bas de sa course et commence à monter.
ıpons-nous seulement de ce qui passe au-dessous du pis-
\ (*fig.* 33); la soupape *b* s'ouvre, et une certaine quantité
ız fournie par le réservoir F, où la pression est sensible-


Fig. 33.



t constante et égale à P, passe dans le corps de pompe B
vers les toiles métalliques G, et leur emprunte la quantité
ıaleur nécessaire pour s'élever de la température t_2 du ré-
ɔir à la température t_1 qui règne au-dessous du piston A.
r le diagramme (*fig.* 32), le point figuratif se déplace de
M ; le travail exécuté par le gaz est positif, c'est-à-dire
ur.

2° Le piston achève de monter (*fig.* 33); la soupape b s'est fermée, et l'on admet (¹) que la rapidité de la marche est réglée, de sorte que toute la chaleur qui passe dans le corps de pompe B pendant cet intervalle est employée à produire l'expansion du gaz, sans changer sa température. Le point figuratif se meut de M en P (*fig.* 32) suivant l'isotherme à température t_1. Le temps pendant lequel la soupape b est demeurée ouverte est réglé de telle sorte que, quand le piston est au haut de sa course, la pression de cet air est réduite à la valeur p de la pression atmosphérique.

3° Le piston descend; la soupape f (*fig.* 33) s'ouvre, et le gaz, s'échappant à l'extérieur sous la pression constante de l'atmosphère, se refroidit à travers les toiles métalliques G, de t_1 à t_2. Le travail exécuté par lui sur le piston A est résistant; le point figuratif va de P en Q.

4° Dans la troisième phase (*fig.* 32), c'est-à-dire tandis que le piston descend, de l'air s'est introduit de l'extérieur dans l'espace vide laissé au-dessus du piston D; quand le piston remonte (phases 1 et 2), ce gaz est refoulé dans le réservoir F, et conserve sensiblement sa température en passant de la pression extérieure p à la pression P, grâce à la large surface offerte par le réservoir au refroidissement du gaz; celui-ci exerce un travail négatif sur la face supérieure du piston D. Sur le diagramme, le point figuratif revient de Q en N (*fig.* 32).

Observons que la section s du corps de pompe D doit être à la section S du corps de pompe A comme $1 + \alpha t_2$ est à $1 + \alpha t_1$; de la sorte la masse totale de gaz contenue dans l'appareil, à la fin de chaque cycle, a une valeur invariable. D'ailleurs, la pression P dans le réservoir est à la pression p de l'atmosphère comme la capacité totale du corps de pompe A

(¹) Cette hypothèse n'est certainement pas rigoureuse; certains auteurs admettent, ce qui est aussi éloigné de l'exacte vérité, que, dans cet intervalle, le gaz se détend à chaleur constante. Alors le cycle d'Ericsson est formé de deux portions d'adiabatique reliées par des portions de parallèles à l'axe des volumes, et l'on démontre que le régénérateur C ne sert à rien (voir *Théorie mécanique de la chaleur* de Zeuner, p. 206).

ı à la portion de cette capacité remplie par le gaz au moment ı la soupape *b* se ferme.

PRINCIPE DE CARNOT.

Dans ce qui précède, nous avons étudié les machines à gaz; ıais les conclusions auxquelles nous sommes parvenus, relavement au coefficient économique, possèdent un haut degré e généralité : elles s'appliquent à toutes les machines therıiques, quel que soit l'agent de transformation.

Quand une machine thermique fonctionne suivant un ·cle de Carnot, le coefficient économique propre à cette achine est égal au coefficient économique d'une machine gaz, fonctionnant suivant le même cycle, dans le même tervalle de température.

Ce principe, énoncé pour la première fois par Sadi Carnot [1], été démontré par lui dans l'hypothèse de la matérialité du *carique*. La démonstration de Carnot a été modifiée par Clauıs [2] et mise en harmonie avec l'idée que l'on se fait actuelment de la chaleur : il suffit d'admettre qu'*il est impossible de ansporter de la chaleur d'un corps froid sur un corps ıaud, sans dépense extérieure de travail, ou sans qu'en ême temps de la chaleur soit transportée d'un corps ıaud sur un corps froid.* Nous pouvons considérer cette hyıthèse comme l'expression d'un fait expérimental [3].

Sans rien préjuger sur la forme des lignes isothermes ou iabatiques, qui nous est inconnue dans le cas général, nous pellerons toujours *cycle de Carnot* le cycle compris entre ux lignes de transformation à température constante, et deux nes de transformation à chaleur constante. Soient $\alpha = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

---

[1]) SADI CARNOT, *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les manes propres à la développer;* Paris, 1824.

[2]) CLAUSIUS, *Sur une nouvelle forme du second théorème principal de la éorie mécanique de la chaleur* (*Annales de Poggendorff*, t. XCIII, traduit ıs le *Journal de Liouville*, t. XX, 1855).

[3]) *Voir* dans la *Théorie mécanique de la chaleur* de Verdet, t. Ier, p. 151, les cussions auxquelles a donné lieu l'introduction du principe de Clausius.

le coefficient économique d'une machine à gaz A fonctionnant suivant un cycle de Carnot, α' le coefficient d'une machine quelconque B fonctionnant suivant le même cycle et dans le même intervalle de température. Il faut démontrer que $\alpha = \alpha'$.

Accouplons ensemble les deux machines, disposées pour fonctionner en sens inverse, c'est-à-dire de telle sorte que, quand le point figuratif correspondant à l'une de ces machines parcourt le cycle dans le sens ABCD (*fig.* 27), le point figuratif de l'autre se meuve dans le sens DCBA, et réciproquement. L'une des machines transforme de la chaleur en travail et transporte, en outre, de la chaleur d'une source chaude sur une source froide ; l'autre transforme du travail en chaleur, et dépose, sur la source chaude, de la chaleur empruntée en partie à la source froide. Pour une même machine le coefficient économique, c'est-à-dire le rapport de la chaleur transformée à la chaleur totale, demeure évidemment le même, qu'elle fonctionne en sens direct ou en sens inverse.

Quand la machine quelconque B fonctionne dans le sens direct, elle emprunte à la source à température t_1 une quantité totale de chaleur Q, fournit un travail mécanique de $\alpha' \mathrm{EQ}^{\mathrm{kgm}}$, et restitue $(1-\alpha')\mathrm{Q}^{\mathrm{cal}}$ à la source froide à température t_2.

Quant à la machine A, elle reçoit cette quantité de chaleur $(1-\alpha')\mathrm{Q}$, transforme en outre en chaleur une quantité de travail égale à $\alpha \mathrm{E}\frac{1-\alpha'}{1-\alpha}\mathrm{Q}^{\mathrm{kgm}}$ et dépose le tout, c'est-à-dire $\frac{1-\alpha'}{1-\alpha}\mathrm{Q}^{\mathrm{cal}}$ sur la source à température t_1.

Un cycle complet d'opérations a été ainsi exécuté par le système des deux machines, et tous les corps qu'il comprend possèdent à la fin une énergie égale à celle qu'ils possédaient au début; dans ces conditions, il est impossible, d'après l'énoncé de Clausius, qu'il soit passé de la chaleur de la source froide sur la source chaude : on a donc

$$\mathrm{Q} \geq \frac{(1-\alpha')\mathrm{Q}}{1-\alpha}$$

ou

$$\alpha' \geq \alpha.$$

Renversons maintenant le sens dans lequel fonctionnent les

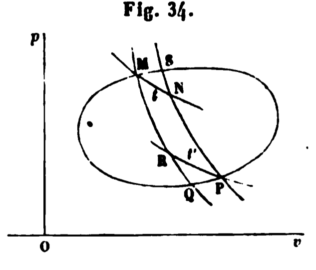
deux machines et répétons le raisonnement précédent; nous trouverons de même

$$\alpha \geq \alpha'.$$

Comme rien ne s'oppose au renversement, les deux équations doivent être vérifiées simultanément et l'on $\alpha = \alpha'$.

Extension du principe de Carnot a un cycle réversible quelconque. — Considérons maintenant une machine fonctionnant suivant un cycle réversible quelconque, et décomposons le cycle total en cycles de Carnot élémentaires, tels que MQPR (1). Pour chacun de ces cycles on aura, en désignant respectivement par dQ et dQ' les quantités de chaleur empruntée suivant l'isotherme MN (*fig.* 34), et restituée suivant PR, et en appliquant le principe de Carnot,

Fig. 34.



$$\frac{dQ - dQ'}{dQ} = \frac{T - T'}{T} \quad \text{ou} \quad \frac{dQ}{T} - \frac{dQ'}{T'} = 0.$$

On aura donc, pour l'ensemble des cycles élémentaires considérés,

$$\int \left(\frac{dQ}{T} - \frac{dQ'}{T'} \right) = 0,$$

ou, en étendant la sommation aux éléments positifs et négatifs dQ, $-dQ'$, pris chacun avec son signe,

$$(18) \qquad \int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Remarquons maintenant que les quantités de chaleur dépensées dans les cycles triangulaires MNS ont pour équivalent les aires de ces cycles et, par conséquent, ont une valeur nulle à la limite. On peut donc en faire abstraction et l'on a, en désignant par dQ la quantité de chaleur positive ou négative

(1) *Voir* p. 129*.

absorbée dans chaque transformation élémentaire individuelle, la relation remarquable

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Cette relation fournit, dans le cas le plus général, l'expression du principe de Carnot. On vérifiera aisément ue, dans le cas des gaz, elle se réduit à une identité.

DÉFINITION THÉORIQUE DE LA TEMPÉRATURE. — La température T qui figure dans l'équation précédente est la température mesurée à partir de — 273° avec un thermomètre formé d'un gaz parfait. Mais, comme nous ne connaissons aucun gaz obéissant rigoureusement aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, la définition de la température à l'aide d'un tel thermomètre ne satis fait pas complétement l'esprit. On écartera cette difficulté en définissant la température par l'équation

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

La température, pour un corps quelconque, est alors le facteur par lequel il faut multiplier les quantités de chaleur dQ, positives ou négatives, absorbées sur un élément quelconque du contour d'un cycle réversible, pour que l'intégrale, étendue au cycle complet, soit nulle ou, en d'autres termes, pour que cette intégrale, prise entre deux points M et N, ne dépende que de la position de ces points, et possède la même valeur, quel que soit le chemin suivi, pourvu qu'il ne comprenne que des transformations réversibles.

$\frac{1}{T}$ est ce qu'on appelle en analyse le facteur propre à rendre la différentielle dQ une différentielle exacte des deux variables indépendantes qu'elle contient. On pose souvent $\frac{dQ}{T} = dS$, et l'on donne à la fonction S le nom d'*entropie*, proposé par Clausius.

La définition de la température, fournie par l'application du principe de Carnot, ne suppose l'emploi d'aucune substance thermométrique particulière, et elle satisfait aux conditions

imposées *a priori*, à savoir : 1° que, quand deux corps seront dits à la même température, il ne pourra y avoir passage direct d'une quantité finie de chaleur de l'un des corps sur l'autre ; 2° que, quand deux corps seront à des températures différentes, le passage de chaleur se fera du corps chaud au corps froid.

La température T se nomme *température absolue*. Le *zéro absolu* correspond au point — 273° de l'échelle centigrade.

CYCLES NON RÉVERSIBLES. — Examinons ce que devient l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ pour un cycle non réversible.

1° Un cycle n'est pas réversible, si l'une des transformations élémentaires qu'il comprend s'effectue de telle sorte que la pression p_1 du corps soumis à la transformation diffère d'une quantité finie de la pression extérieure p à laquelle il est soumis. Si $p_1 > p$, on est dans la portion du cycle où le travail effectué est positif, c'est-à-dire où il y a absorption de chaleur ; le travail effectué est $p dv$ et la quantité de chaleur absorbée

$$dQ = c\,dt + \frac{1}{E} p\,dv.$$

Si le cycle était réversible, la quantité de chaleur absorbée serait

$$dQ_1 = c\,dt + \frac{1}{E} p_1\,dv ;$$

on a donc

$$dQ_1 > dQ,$$

et, puisque l'un des éléments de l'intégrale se trouve diminué, l'intégrale n'est plus égale à zéro, mais inférieure à zéro.

Si, au contraire, on a $p_1 < p$, on trouvera de même que $dQ_1 < dQ$ en valeur absolue. Mais on est alors dans la portion du cycle où le travail effectué est négatif, et l'élément dQ doit être affecté du signe — dans la sommation. Cet élément étant plus grand que l'élément correspondant d'un cycle réversible, l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ est plus petite que zéro.

$$\int \frac{dQ}{T} < 0.$$

2° Un cycle n'est pas réversible si l'une des transformations élémentaires dont il se compose s'effectue de telle sorte que la température T du corps diffère d'une quantité finie de la température extérieure T_1. La quantité positive ou négative de chaleur absorbée est indépendante de la température extérieure, quand l'élément de cycle parcouru ne change pas. On a donc, comme pour le cycle réversible dont le contour coïnciderait avec celui du cycle non réversible considéré,

$$\int \frac{dQ}{T} = 0;$$

mais on voit sans peine que

$$\int \frac{dQ}{T_1} < 0.$$

3° Enfin un cycle n'est pas réversible s'il comprend une action mécanique, telle que choc, frottement, etc., qui dégage nécessairement de la chaleur. Celle-ci s'ajoute à la chaleur dégagée ou se retranche de la chaleur absorbée, de telle sorte que l'un des éléments positifs de l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ se trouve diminué ou l'un des éléments négatifs augmenté, et l'on a

$$\int \frac{dQ}{T} < 0.$$

Ainsi, dans tous les cas où le cycle que l'on considère n'est pas réversible, on a nécessairement

(19) $$\int \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

COEFFICIENT ÉCONOMIQUE. — L'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ est la somme d'un nombre pair d'éléments de signe contraire $\frac{dQ}{T}$, $\frac{-dQ'}{T'}$, et nous avons montré que, pour tout cycle réversible élémentaire, on a

$$\frac{dQ}{T} - \frac{dQ'}{T'} = 0,$$

et pour tout cycle non réversible

$$\frac{dQ}{T} - \frac{dQ'}{T'} \leqq o.$$

Le coefficient économique élémentaire, c'est-à-dire relatif à l'un des cycles infiniment petits, est

$$\frac{dQ - dQ'}{dQ} = \frac{T - T'}{T},$$

si le cycle élémentaire est réversible, et

$$\frac{dQ - dQ'}{dQ} \leqq \frac{T - T'}{T},$$

si le cycle n'est pas réversible.

Le coefficient économique d'un cycle fermé, réversible ou non, est inférieur, ou au plus égal, au plus grand des coefficients économiques des cycles élémentaires dont il se compose, et, *a fortiori*, au coefficient économique maximum $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$, correspondant aux températures extrêmes entre lesquelles le cycle est compris.

APPLICATION DU PRINCIPE DE L'ÉQUIVALENCE ET DU PRINCIPE DE CARNOT AUX CHANGEMENTS DE VOLUME.

CHALEUR LATENTE DE DILATATION. — On a, en général, pour exprimer la quantité de chaleur absorbée par une transformation élémentaire, la relation

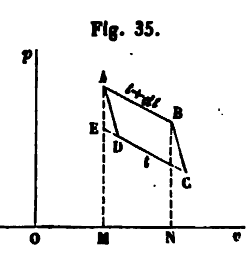
$$dQ = c\,dt + l\,dv.$$

Nous nous proposons d'obtenir une expression de la chaleur latente de dilatation l, où n'entre d'autre coefficient spécifique qu'un coefficient de dilatation.

Pour cela, nous appliquerons le principe de Carnot à un cycle formé de deux éléments de lignes isothermes réunis par deux éléments de lignes adiabatiques (*fig.* 35).

Le long de l'élément AB d'isotherme à température $t+dt$, le corps soumis à la transformation absorbe une quantité de chaleur $l dv$; une portion de cette chaleur est transformée en travail et a pour équivalent mécanique l'aire du cycle, c'est-à-dire l'aire du parallélogramme ABCD.

Fig. 35.



Celle-ci a pour valeur le produit AE.MN. Mais AE est la variation subie par la pression quand la température s'élève de dt sans changement de volume

$$AE = \frac{dp}{dt}dt;$$

MN est égal à la variation de volume dv subie de A en B. L'aire du parallélogramme est donc

$$AE.MN = \frac{dp}{dt}dt\,dv,$$

et son équivalent en chaleur est

$$\frac{1}{E}\frac{dp}{dt}dt\,dv.$$

Enfin le coefficient économique $\frac{dt}{T}$ est le rapport de cette quantité de chaleur à la quantité totale $l dv$ absorbée suivant AB

$$\frac{dt}{T} = \frac{1}{E}\frac{\frac{dp}{dt}dt\,dv}{l dv};$$

on tire de là

$$(20)\qquad l = \frac{1}{E}T\frac{dp}{dt}.$$

On a d'ailleurs (p. 85*), en appelant β le coefficient de dilatation sous volume constant,

$$\beta = \frac{1}{p}\frac{dp}{dt},$$

par suite

$$l = \frac{1}{E} T p \beta \quad (21)$$ [1].

Effets thermiques de la compression. — Dans la formule (19), on peut introduire, au lieu du coefficient de dilatation sous volume constant β, le coefficient de dilatation sous pression constante α ; nous avons démontré (p. 85) la relation

$$\alpha = p\beta\mu \quad \text{ou} \quad p\beta = \frac{\alpha}{\mu},$$

et par suite la formule (21) devient

$$l = \frac{1}{E} T \frac{\alpha}{\mu}. \quad (22)$$

Quand on comprime un corps sans variation de chaleur, on

---

(1) Si, dans les expressions qui conduisent à cette formule, on remplace $l\,dv$ par les quantités égales $h\,dp$ ou $k\,dp + \lambda\,dv$, on obtient des relations analogues à la précédente

$$h = -\frac{1}{E} T v_0 \alpha, \quad (21\ bis)$$

$$\frac{k}{\alpha v_0} - \frac{\lambda}{p\beta} = \frac{1}{E} T. \quad (21\ ter)$$

La considération du cycle infiniment petit ABCD et le mode de raisonnement que nous avons employé sont dus à Clapeyron [*Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur* (*Journal de l'École Polytechnique*, XIVe Cahier, 1834)]. Le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail n'était pas encore connu, et Clapeyron, après avoir obtenu l'aire du parallélogramme ABCD, se borne à exprimer que le coefficient économique est égal à une fonction $\frac{1}{C}dt$ de la température qui demeure invariable, quel que soit l'agent de transformation. Il obtient ainsi la formule

$$h = -C v_0 \alpha.$$

Se fondant ensuite sur des expériences de Delaroche et Bérard, il évalue $\frac{dC}{dt}$, pour t égal à zéro, à 0,002565. En réalité, $\frac{dC}{dt} = \frac{1}{E} = 0{,}00235$; l'évaluation donnée par Clapeyron est donc très-voisine de la vérité.

La forme de la fonction C a été explicitée par William Thomson : c'est lui qui a donné pour la première fois la formule (21) telle qu'elle est écrite ci-dessus.

a, entre les variations élémentaires de la température et de la pression, la relation

(23) $$C\,dt + h\,dp = 0.$$

L'expérience enseigne d'ailleurs que l'échauffement d'un corps que l'on comprime est toujours extrêmement petit; la relation (23) peut donc être étendue à un accroissement fini de la pression δp et à la variation de température δt correspondante. On a donc

$$h = -C\,\frac{\delta t}{\delta p};$$

d'ailleurs (p. 88* et 89*)

$$h = l\,\frac{dv}{dp} = -lv_0\mu,$$

et par suite

$$l = \frac{C}{v_0\mu}\,\frac{\delta t}{\delta p} = \frac{1}{E}\,T\,\frac{\alpha}{\mu},$$

d'après l'équation (22).

On a donc enfin

$$\delta t = v_0 T\,\frac{\alpha}{EC}\,\delta p$$

ou, en désignant par ρ_0 la densité du corps à zéro,

(24) $$\delta t = \frac{1}{\rho_0}\,T\,\frac{\alpha}{EC}\,\delta p.$$

Cette expression de l'échauffement produit par la compression (1) ne contient plus que des données expérimentales bien connues, le coefficient de dilatation vrai α, et la chaleur spécifique vraie sous pression constante.

Dans le but de vérifier la relation (24), M. Joule (2) a réalisé une série d'expériences très-délicates sur la chaleur développée, par une compression brusque, dans l'eau ou l'huile de baleine. L'élévation de température était mesurée à l'aide d'une pile thermo-électrique dont l'une des soudures était plongée au

(1) Elle est due à M. William Thomson.

(2) Joule, *Philosophical Transactions*, t. CXLIX, p. 133; 1859.

n du liquide comprimé, tandis que l'autre était en relation ec un galvanomètre assez sensible poour permettre d'apécier une variation de température de $\frac{1}{300}$ de degré C. Voici résultats de ces expériences :

	Pression par centimètre carré.	Température initiale du liquide.	δt observé.	δt calculé.
	kg	o	o	o
Huile de baleine.	8,19	16,00	0,0792	0,0886
	16,17	17,29	0,1686	0,1758
	26,19	16,27	0,2633	0,2837
....	26,19	1,20	- 0,0071	—0,0083
	»	5,00	+0,0021	+0,0044
	»	11,69	+0,0197	+0,0205
	»	18,00	+0,0333	+0,0312
	»	30,00	+0,0563	+0,0544
	16,17	31,37	+0,0353	+0,0394
	»	40,40	+0,0476	+0,0450

L'accord du calcul et de l'observation est remarquable. Il y a d'observer que, δt étant proportionnel au coefficient vrai de tation, qui est nul à la température du maximum de densité, chaleur développée par la compression de l'eau doit être le à 4° et négative au-dessous de cette température. C'est effet ce que montre le tableau précédent.

HALEUR SPÉCIFIQUE DES LIQUIDES A VOLUME CONSTANT. — Cet ment, qui ne paraît guère susceptible de mesure directe, peut e évalué par le calcul, en se fondant sur les relations dé-ntrées dans les paragraphes précédents. On a (p. 88* et 89*)

$$)\qquad c = C - l\frac{dv}{dt} = C - lv_0\alpha.$$

uffit de remplacer l par sa valeur tirée de l'équation (22) ur obtenir une expression d'où l'on tire le rapport $\frac{C}{c}$,

$$)\qquad \frac{C}{c} = \frac{EC\mu}{EC\mu - Tv_0\alpha^2}.$$

Pour le mercure on trouve

$$\frac{C}{c} = 1,187,$$

et pour l'eau à zéro

$$\frac{C}{c} = 1,0021.$$

A 4° les deux chaleurs spécifiques de l'eau sont égales.

ÉLASTICITÉ DE TRACTION. — Jusqu'ici nos formules supposent que la pression demeure uniforme sur toute la surface des corps; mais on peut calculer l'échauffement positif ou négatif qui accompagne la traction, exercée seulement dans un sens, à l'aide d'une formule analogue à la formule (24).

Remarquons que l'état d'un corps solide, auquel on a donné la forme d'une barre prismatique, peut être caractérisé par la pression p, rapportée à l'unité de surface, que supportent les bases du prisme (nous supposons la pression latérale nulle), la température t de la barre et la longueur x correspondante de l'unité de poids de la matière dont elle est formée. Entre ces trois quantités il y a une relation

$$\Phi(p, x, t) = 0$$

jouant, dans le cas actuel, le même rôle que joue habituellement la fonction

$$F(p, v, t) = 0,$$

qui caractérise l'état d'un corps soumis à une pression uniforme.

Il suffit donc de répéter les raisonnements que nous avons faits précédemment, pour obtenir une relation analogue à la relation (24)

$$(27) \qquad \delta t = \frac{1}{\rho'_0}\, T\, \frac{\alpha'}{EC'}\, \delta p.$$

Dans cette équation, les lettres accentuées ont une signification particulière : α' est le coefficient vrai de dilatation sous *tension constante* de la barre; C' sa chaleur spécifique à tension con-

te ; enfin p'_0 le pòids de l'unité de longueur de la barre à
'.

ous ne rappellerons que pour mémoire des expériences
s par M. Joule ([1]) pour vérifier l'équation (25), expériences
; lesquelles il a malheureusement négligé de déterminer
ctement le coefficient de dilatation α', qu'il a supposé à
égal à α.

lus récemment M. Edlund ([2]) a fait, par une méthode un
différente, des expériences de mesure qui mettent bien en
ence l'insuffisance de la formule de Thomson quand on y
place α' et C' par les quantités α et C ; on peut en effet ti-
le l'équation (25) la valeur de l'équivalent mécanique de la
eur, et l'on trouve ainsi, d'après les déterminations expéri-
ıtales de Edlund,

$$E = 682,73,$$

ur une fois et demie trop grande. Cela tient à ce qu'en
stituant à α' et C' les quantités analogues α et C, on fait abs-
tion de la différence du travail interne exécuté pour produire
même transformation, suivant que les solides sont soumis
e pression uniforme sur toute leur surface ou à une traction
cée seulement dans un sens.

. Edlund mesurait successivement : 1° la quantité de cha-
u absorbée par un fil qui s'allonge, en même temps qu'un
s suspendu à son extrémité descend d'une quantité égale à
ongement ; 2° la quantité de chaleur u' absorbée par le fil
; l'expérience inverse, lorsqu'il se raccourcit d'une quantité
e en soulevant le même poids ; ces deux quantités doivent
égales et de signes contraires ; 3° la quantité de chaleur u''
ıgée quand le fil se raccourcit sans soulever aucun poids.
e dernière quantité est plus grande d'une quantité équiva-
e au travail extérieur supprimé. La différence $u'' - \frac{u+u'}{2}$,
ıée par le nombre de kilogrammètres exécutés de plus
; la seconde expérience que dans la troisième, fournira la

[1] Joule, *Philosophical Transactions*, t. CXLIX, p. 98 ; 1859.
[2] Edlund, *Annales de Poggendorff*, t. CXIV et t. CXXV et *Annales de* ·*e et de Physique*, 4e série, t. VIII, p. 257.

valeur exacte de l'équivalent mécanique de la chaleur, indépendamment de toute théorie. M. Edlund a trouvé en moyenne $E = 434^{km}$.

PROPRIÉTÉS PARTICULIÈRES DU CAOUTCHOUC. — Quand on étire fortement un fil de caoutchouc, il s'échauffe. Cette curieuse observation a été faite pour la première fois par Gough (1); il constata qu'un fil de caoutchouc placé entre les lèvres devient sensiblement chaud quand on l'étire d'une manière subite.

On doit conclure de là, d'après la formule de Thomson, que pour de fortes tractions le coefficient de dilatation α' du caoutchouc est négatif. M. Joule (2) a fait à cet égard des mesures directes, en déterminant par la méthode de la balance hydrostatique la densité du caoutchouc étiré. Il a constaté que le caoutchouc non étiré possède un coefficient de dilatation positif, mais qui diminue quand on l'étire. Pour une tension déterminée ce coefficient s'annule et change de signe : il est négatif pour des tensions très-considérables. Pour la tension critique le coefficient de dilatation est nul, et le caoutchouc présente un minimum de densité (3).

FONCTION CARACTÉRISTIQUE (4). — Quand on ne fait subir à un corps que des transformations réversibles, on sait (*voir* p. 138) que $\frac{dQ}{T}$ est une différentielle exacte

$$\frac{dQ}{T} = dS.$$

Soit dU la variation de l'énergie interne du corps; on a (5)

$$dQ = dU + \frac{1}{E} p\,dv = T\,dS.$$

(1) GOUGH, *Journal de Nicholson*, t. XIII, p. 305, et *Journal de Gehlen*, t. IX, p. 127; 1806-1810.
(2) JOULE, *Philosophical Transactions*, t. CXLIX, p. 98.
(3) PUSCHL, *Journal de Physique*, t. V, p. 31; 1876.
(4) MASSIEU, *Mémoires des Savants étrangers*, t. XXII.
(5) *Voir* p. 113 et 138.

En ajoutant $S dt$ aux deux membres de cette équation, il vient

$$dU + \frac{1}{E} p dv + S dt = d(TS),$$

ou encore

$$S dt + \frac{1}{E} p dv = d(TS - U).$$

Le second membre de cette équation est une différentielle exacte ; il en est donc de même du premier. Posons

$$H = TS - U,$$

nous aurons

$$dH = S dt + \frac{1}{E} p dv;$$

M. Massieu a donné à cette fonction H le nom de *fonction caractéristique* du corps. On peut en effet, au moyen de cette fonction et de ses dérivées partielles, exprimer tous les coefficients mécaniques et calorifiques qui appartiennent à ce corps.

L'entropie S est

$$S = \frac{dH}{dt}.$$

La pression p, déterminée comme fonction du volume et de la température, est de même

$$p = E \frac{dH}{dv};$$

l'énergie interne sera donnée par la relation

$$U = TS - H = T \frac{dH}{dt} - H.$$

Enfin les chaleurs spécifiques, les coefficients de dilatation et de compressibilité, fonctions liées les unes aux autres par les relations que nous avons indiquées précédemment (*voir* p. 89), sont aussi susceptibles d'expressions que le lecteur trouvera sans peine, et qui ne renferment que la fonction H et ses dérivées du premier et du second ordre.

En prenant p et t (au lieu de v et t) comme variables indépendantes, on peut obtenir l'expression d'une deuxième fonc-

tion caractéristique H', qui peut, dans certains cas, remplacer utilement la première.

PROPRIÉTÉ GÉNÉRALE DES LIGNES ADIABATIQUES ET DES LIGNES ISOTHERMES. — On a, pour toute transformation réversible,

$$dQ = T\,dS.$$

L'équation

$$dS = 0$$

appartient à une ligne de transformation sans absorption ni dégagement de chaleur : c'est l'équation générale des lignes adiabatiques. Chacune d'elles est caractérisée par une valeur constante particulière de l'entropie S.

De même les lignes isothermes ont pour équation $dT = 0$ ou $T = \text{const.}$

Les lignes isothermes sont essentiellement distinctes des lignes adiabatiques ; car, pour que $T = k$ et $S = k'$ représentassent la même ligne, il faudrait que T fût fonction de S, et alors dQ serait une différentielle exacte, ce qui n'est pas.

Donnons à S l'accroissement fixe dS, à T l'accroissement dt ; le plan figuratif de l'état du corps se trouvera divisé par les deux systèmes de lignes $S = \text{const.}$, $T = \text{const.}$, en parallélogrammes infiniment petits. Considérons en particulier un de ces parallélogrammes ; pour faire parcourir au corps le cycle de Carnot qu'il représente, il faut lui fournir une quantité de chaleur

$$(T + dT)\,dS - T\,dS = dT\,dS.$$

Le travail effectué est $E\,dT\,dS$ et représente précisément l'aire du parallélogramme, qui est constante puisque dT et dS sont supposés constants ; ainsi les deux systèmes de lignes divisent le plan figuratif en parallélogrammes équivalents infiniment petits ([1]). Cette propriété est une expression géométrique très-simple des deux principes fondamentaux de la Théorie de la chaleur.

([1]) Maurice Lévy, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 442 et 491 ; 1877.

QUANTITÉS NÉCESSAIRES POUR DÉFINIR COMPLÉTEMENT UN CORPS [ ] POINT DE VUE MÉCANIQUE. — Nous supposerons connues : la relation entre la pression, la température et le volume

$$F(p, v, t) = 0;$$

la chaleur spécifique C à pression constante, pour toutes les mpératures. Nous allons montrer que la connaissance de ces ›ux éléments suffit pour déterminer complétement la fonc-›n caractéristique H.

On a

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C}{T} dt + \frac{h}{T} dp.$$

ous avons vu (p. 88*) que

$$h = l \frac{dv}{dp};$$

'ailleurs, d'après le principe de Carnot (p. 142),

$$l = \frac{1}{E} T \frac{dp}{dt};$$

ar suite

$$dS = \frac{C}{T} dt + \frac{1}{E} \frac{dv}{dt} dp.$$

S est entièrement connu.

Or on a

$$S = \frac{dH}{dt}, \quad p = E \frac{dH}{dv};$$

›nc la fonction caractéristique H est déterminée par ses deux ›rivées partielles. On sait déjà qu'on peut tirer de cette fonc-›n tous les coefficients mécaniques et calorifiques qui carac-›risent un corps.

CHAPITRE VI.

THÉORIE DES GAZ.

Historique. — Loi de Mariotte. — Loi du mélange des gaz. — Loi de Gay-Lussac. — Vitesse moyenne du mouvement de translation des molécules. — Chemin moyen d'une molécule. — Force vive du mouvement vibratoire. — Nombre des molécules d'un gaz. — Interprétation de la loi de Dulong et Petit. — Atomes et molécules. — Volumes atomiques. — Frottement intérieur dans les gaz. — Expériences à ce sujet. — Diffusion des gaz.

HISTORIQUE. — Jusqu'ici nous n'avons introduit aucune hypothèse dans la Théorie mécanique de la chaleur. Nous avons accepté l'équation caractéristique

$$(1) \qquad F(p, v, t) = 0$$

comme définissant l'état d'un corps, sans nous préoccuper d'attribuer à cette équation (1) une signification mécanique quelconque. Pour aller plus loin il faudrait connaître la forme de la fonction F, laquelle ne nous est connue que dans le cas des gaz parfaits.

On parvient à interpréter mécaniquement l'équation caractéristique des gaz à l'aide de certaines hypothèses dont la première idée est due à Daniell Bernoulli (1).

---

(1) DANIEL BERNOULLI, *Hydrodynamica, sive de viribus et motibus fluidorum Commentarii*, p. 200; Argentorati, 1738.

« Finge itaque vas cylindricum verticaliter positum, atque in illo operculum mobile, cui pondus P super incumbat : contineat cavitas corpuscula minima motu rapidissimo hinc inde agitata : sic corpuscula, dum impingunt in operculum idemque suis sustinent impetibus continue repetis fluidum componunt elasticum quod remoto aut diminuto pondere P sese expandit : quod eodem aucto condensatur, et quod in fundum horizontalem haud aliter gravitat, ac si nulla virtute elastica esset præditum : sive enim quiescant corpuscula sive

La théorie de Bernoulli était depuis longtemps oubliée quand elle a été reprise par Herapath (1), Joule (2) et Krönig (3). Elle a reçu de Clausius (4) et de Maxwell (5) ses derniers perfectionnements.

Elle consiste essentiellement à considérer les gaz comme formés de molécules fort petites par rapport à la valeur moyenne de la distance qui les sépare, et animées de vitesses de translation considérables de direction quelconque. Cette direction varie de molécule à molécule, de telle sorte que, dans une masse de gaz comprenant un grand nombre de molécules, il n'y a pas de direction favorisée.

On admet encore qu'il n'y a d'action réciproque sensible entre deux molécules gazeuses que quand la distance de leurs centres est excessivement petite, soit que leur action résulte d'un véritable choc ou qu'elle s'exerce réellement à distance, mais d'après une loi de variation extrêmement rapide, ce qui revient à peu près au même. Les chocs de molécule à molécule ou de molécule à paroi solide fixe s'effectuent conformément au principe de la conservation de l'énergie, de telle sorte que la somme des forces vives de toutes les molécules demeure constante. La force vive afférente à une molécule peut d'ailleurs être décomposée en force vive de translation, obtenue en multipliant la masse m de la molécule par le carré de la vitesse de translation de son centre de gravité, et force vive de rotation, relative aux mouvements intérieurs dont la molécule est le siége.

Dans une masse gazeuse à température invariable, il doit s'établir incessamment, par les chocs des molécules, des trans-

---

agitentur, non mutant gravitatem, ita ut fundum tum pondus tum elasticitatem fluidi sustineat. Tale igitur fluidum....... substituemus aeri. »

Bernoulli exprime catégoriquement l'idée que la chaleur consiste dans le mouvement d'agitation des particules, et que la quantité de chaleur contenue dans l'air est proportionnelle à son élasticité.

(1) Herapath, *Account on the Origin, the Laws, and Phenomena of the Heat* (*Annals of Philosophy*, 2e série, t. Ier).

(2) Joule, *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XIV, p. 211.

(3) Krönig, *Annales de Poggendorff*, t. XCIX, p. 315.

(4) Clausius, *Mémoires sur la Théorie mécanique de la chaleur*, traduits par Folie, t. II.

(5) Maxwell, *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XXXII et t. XXXV.

formations de force vive de translation en force vive de rotation, et inversement; mais, à cause du nombre immense de molécules comprises dans la plus petite masse de gaz en équilibre accessible à l'expérimentation, il doit toujours s'établir une compensation exacte entre les deux sortes de transformations inverses. Chacune des deux parties dont se compose la force vive, dans un gaz en équilibre, peut donc être considérée séparément comme constante.

LOI DE MARIOTTE. — D'après ce qui précède, on peut faire abstraction des chocs qui s'exercent entre les molécules, quand on veut se borner à trouver l'effet produit par le gaz sur une paroi que l'on maintient immobile, et sur laquelle les molécules gazeuses viennent se heurter. On peut d'ailleurs substituer aux chocs des molécules contre une paroi plane une pression uniformément répartie sur toute la surface de celle-ci, et dont nous allons déterminer la valeur.

Considérons d'abord le cas d'une molécule unique. Soient m sa masse, u sa vitesse de translation au moment où elle vient choquer normalement une paroi; on a, à chaque instant, pendant que le choc s'effectue, et en désignant par f la pression exercée par la molécule,

$$m\frac{du}{dt}=f, \quad \text{ou} \quad m\,du=f\,dt.$$

Par l'effet du choc la vitesse de la molécule passe de $+u$ à $-u$. Désignons par $\mathfrak{F}$ la force moyenne qu'il faudrait appliquer en sens contraire sur la paroi, pendant la durée θ du choc, pour la maintenir en équilibre.

On a

$$\mathfrak{F}\theta=\int_{-u}^{+u} f\,dt=\int_{-u}^{+u} m\,du=2mu.$$

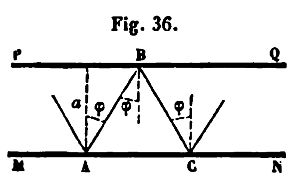
Le produit de la pression moyenne par la durée du choc est égal au double de la quantité de mouvement de la molécule.

Passons au cas où la direction de la vitesse de translation u fait un angle φ avec la normale à la paroi; la molécule conserve sans variation la composante de sa vitesse parallèle à la paroi.

mais la composante normale change de signe. Il faut donc, dans l'équation précédente, remplacer u par $u\cos\varphi$.

Nous pouvons supposer le gaz enfermé entre deux parois parallèles dont la distance est a (*fig.* 36); alors la molécule, qui a heurté une première fois la paroi en A, sous l'angle d'incidence φ, reviendra la heurter une seconde fois en C sous le même angle, après

Fig. 36.



avoir parcouru un espace ABC $= \frac{2a}{\cos\varphi}$, et au bout d'un temps $\frac{2a}{u\cos\varphi}$; le nombre des chocs qu'elle effectuera par seconde sera donc $\frac{u\cos\varphi}{2a}$, et la quantité de mouvement perdue par cette molécule unique sera

$$m.2u\cos\varphi\,\frac{u\cos\varphi}{2a} = \frac{mu^2\cos^2\varphi}{a}.$$

Pour l'ensemble des molécules comprises entre les deux parois, et venant heurter la paroi MN dans un espace égal à l'unité de surface, on aura de même une perte de quantité de mouvement

$$\sum \frac{mu^2\cos^2\varphi}{a}.$$

Soit maintenant p la force qu'il faut appliquer en sens contraire sur l'unité de surface de la paroi pour la maintenir en équilibre; on a, pour une unité de temps,

$$p.1 = \sum \frac{mu^2\cos^2\varphi}{a}.$$

Il reste à évaluer la somme Σ.

Nous avons admis que les molécules gazeuses sont animées de vitesses différentes en grandeur et en direction; mais, leur nombre étant pour ainsi dire infini dans la plus petite masse de gaz accessible à l'expérience, on peut sans inconvénient leur attribuer à toutes la même vitesse moyenne u. De plus on exprimera que les vitesses des molécules sont également dis-

tribuées dans toutes les directions ([1]), et l'on parviendra ainsi à une évaluation rigoureuse de Σ.

Mais nous pouvons introduire dans le calcul une simplification considérable, grâce à la conception suivante, due à Krönig. Soit n le nombre des molécules comprises dans l'unité de volume; nous substituerons au mouvement réel des molécules gazeuses un mouvement s'exécutant dans trois directions rectangulaires choisies arbitrairement, mais de façon que l'une de ces directions soit normale à la paroi que l'on considère et que chaque molécule conserve une vitesse égale à u : le nombre des molécules qui se meuvent normalement à cette paroi sera $\frac{n}{3}$; les $\frac{2n}{3}$ autres molécules se meuvent parallèlement à la paroi et n'ont aucune influence sur la pression exercée. Chacune des $\frac{n}{3}$ molécules agissantes fournit alors à la somme Σ l'élément $\frac{mu^2}{a}$, et l'on a

$$p = \frac{1}{3}\frac{nmu^2}{a} \qquad pa = \frac{1}{3} nmu^2.$$

([1]) D'un point quelconque O pris au sein de la masse gazeuse comme centre, décrivons une sphère ayant l'unité pour rayon (*fig.* 37). La zone $aba'b'$, comprise entre les directions qui font, avec la normale OX à la paroi, les angles φ et $\varphi + d\varphi$, embrasse un certain nombre de molécules dont la vitesse actuelle est dans la direction des rayons. Le nombre ν de ces molécules est au nombre total n de molécules, comprises actuellement dans la sphère, comme le volume élémentaire O$aba'b'$ est au volume de la sphère, ou encore comme la surface de la zone est à la surface de la sphère entière

Fig. 37.

$$\frac{\nu}{n} = \frac{2\varpi \sin\varphi\, d\varphi}{4\varpi} = \frac{1}{2}\sin\varphi\, d\varphi.$$

On a pour valeur de p, d'après l'équation (1),

$$p = \int_{-\frac{\varpi}{2}}^{+\frac{\varpi}{2}} \nu \frac{mu^2\cos^2\varphi}{a_0} = \frac{nmu^2}{a}\int_0^{\frac{\varpi}{2}} \cos^2\varphi \sin\varphi\, d\varphi = \frac{1}{3}\frac{nmu^2}{a}.$$

Cette expression concorde parfaitement avec le résultat du calcul rigoureux.

Supposons maintenant que l'on raréfie ou que l'on comprime le gaz entre les deux plans, dont nous pouvons, pour plus de simplicité, prendre la distance a égale à 1. Nous appellerons toujours p la pression exercée par le gaz sur l'unité de surface de la paroi MN (*fig.* 36). Le nombre n de molécules, qui occupaient primitivement un volume égal à 1, occupe maintenant un volume égal à v, correspondant à une portion de surface de la paroi MN numériquement égale à v. On a donc, pour valeur de la pression exercée sur cette surface,

$$pv = \tfrac{1}{3} nmu^2 = \text{const.} \qquad (1)$$

puisque n, m et u sont des quantités constantes pour un même gaz; c'est justement l'expression de la loi de Mariotte.

Loi du mélange des gaz. — Considérons maintenant un mélange de plusieurs gaz. Soient m' et m'' les masses, u' et u'' les vitesses moyennes de translation appartenant à une molécule de chacun d'eux; n' et n'' les nombres de molécules de chaque espèce contenues dans l'unité de volume du mélange: les masses de gaz mélangées sont donc $n'm'$ du premier et $n''m''$ du second. En répétant le raisonnement qui précède, on trouvera

$$pv = \tfrac{1}{3} n'm'u'^2 + \tfrac{1}{3} n''m''u''^2$$

ou, en désignant par p' et p'' les pressions qui seraient exercées individuellement par chacun des deux gaz occupant seul le volume total v,

$$pv = p'v + p''v, \quad p = p' + p''.$$

C'est la loi ordinaire du mélange des gaz.

Loi de Gay-Lussac. — Les lois précédentes ont été établies comme conséquences nécessaires de notre hypothèse sur la constitution des gaz et des principes de la Mécanique. Nous n'avons encore rien spécifié sur la manière dont la vitesse moyenne des molécules dépend de la température. Or la loi de Gay-Lussac, que nous considérons comme une propriété carac-

téristique des gaz, est exprimée par la formule

$$pv = \frac{1}{273} p_0 v_0 \mathrm{T}.$$

En remplaçant pv par sa valeur tirée de l'équation (1), on a

(2) $$\frac{1}{3} nmu^2 = \frac{1}{273} p_0 v_0 \mathrm{T}.$$

L'équation (2) exprime justement que la force vive moyenne mu^2 du mouvement de translation d'une molécule gazeuse est proportionnelle à la température T du gaz, comptée à partir de — 273° C. Désignons par u_0 la vitesse à zéro : on aura donc en général

$$u = u_0 \sqrt{\frac{\mathrm{T}}{273}}.$$

VITESSE MOYENNE DU MOUVEMENT DE TRANSLATION DES MOLÉCULES. — Pour une masse de gaz pesant 1^{kgr}, on a $nm = \frac{1}{g}$. Soit δ la densité du gaz prise par rapport à l'air; remplaçons dans l'équation (2) les quantités littérales par leurs valeurs $p_0 = 10333^{\text{kgr}}$, $v_0 = 0^{\text{mc}},7733$, $\mathrm{T} = 273 + t$; nous aurons, pour la valeur u_0 de la vitesse de translation moyenne à la température zéro C.,

$$u_0 = \sqrt{\frac{3 . 9,80896 . 10333 . 0,7733}{\delta}} = 485 \sqrt{\frac{1}{\delta}}.$$

Cette vitesse varie en raison inverse de la racine carrée de la densité, et sa valeur numérique pour les gaz communs est la suivante :

Air................................	485m
Oxygène...........................	461
Azote..............................	492
Hydrogène.........................	1848

CHEMIN MOYEN D'UNE MOLÉCULE. — D'après l'énormité de ces nombres, on serait porté à penser que la diffusion des gaz s'exécute d'une manière en quelque sorte instantanée; mais on voit, avec un peu de réflexion, que le chemin parcouru en ligne droite par une molécule est seulement l'espace qu'elle franchit entre deux chocs consécutifs. On est ainsi conduit à

hercher combien de chocs une molécule éprouve en moyenne ans l'unité de temps.

Nous ne suivrons pas M. Clausius [1] dans les calculs un peu ongs qu'entraîne cette recherche, fondée sur la considération es probabilités. En voici le résultat : la longueur moyenne l u chemin d'une molécule est au rayon ρ de la sphère dans quelle son action peut s'exercer [2] comme l'espace total ccupé par le gaz est au volume réellement rempli par les phères d'action des molécules. Puisqu'il y a n molécules dans unité de volume, le volume afférent à une molécule est $\frac{1}{n}$; volume de la sphère d'action est $\frac{4}{3}\varpi\rho^3$, et l'on a

$$\frac{l}{\rho} = \frac{1}{n \cdot \frac{4}{3}\varpi\rho^3}, \quad \text{ou} \quad nl = \frac{3}{4\pi\rho_2}.$$

Pour préciser, M. Clausius suppose le rapport $\frac{1}{n \cdot \frac{4}{3}\varpi\rho^3}$ égal à 000, par exemple; dans ce cas le chemin moyen serait égal à 1 fois la distance moyenne de 2 molécules, c'est-à-dire à une uantité bien inférieure aux dernières quantités mesurables.

Il faut remarquer que le nombre des molécules qui parcou-ent en ligne droite une longueur supérieure au chemin moyen st inférieur à celui des molécules qui parcourent un chemin oindre, dans le rapport de 0,3679 à 0,6321. L'excès du nombre es molécules à faible parcours est compensé par la moindre endue de leur excursion. Il n'y a qu'un nombre infiniment etit de molécules qui puissent atteindre, en une fois, un point stant, d'une quantité mesurable, de leur position initiale.

FORCE VIVE DU MOUVEMENT VIBRATOIRE. — Nous avons distin-ué la force vive du mouvement moléculaire des gaz en force vc de translation des molécules, et force vive du mouvement terne ou mouvement vibratoire (vibration, rotation, etc.). On

---

(1) Voir *Mémoires sur la Théorie mécanique de la chaleur*, traduction Folie, II.

(2) Si l'on considère les molécules gazeuses comme des solides agissant au ntact, c'est le rayon même de la molécule.

arrive à déterminer le rapport des deux sortes de forces vives à l'aide des considérations suivantes.

Soient 2H la force vive totale de l'unité de masse du gaz, 2K la force vive du mouvement de translation.

Quand on échauffe le gaz à volume constant, la force vive totale de l'unité de volume subit un accroissement tel que

$$dH = cE\,dT;$$

et comme on suppose nul T = o, on a

$$H = cET.$$

D'ailleurs l'équivalent mécanique de la chaleur E, évalué en fonction des chaleurs spécifiques des gaz parfaits, est (p. 91*).

$$E = \frac{1}{273}\frac{p_0 v_0}{C - c} = \frac{pv}{T(C - c)}.$$

Substituant cette valeur dans l'expression de H, on a définitivement

$$(3) \qquad H = \frac{c}{C - c} pv.$$

D'autre part, nous avons démontré que la demi-force vive K du mouvement de translation a pour valeur

$$(4) \qquad K = n\frac{mu^2}{2} = \frac{3}{2} pv.$$

Des équations (3) et (4) on tire le rapport $\frac{K}{H}$

$$(5) \qquad \frac{K}{H} = \frac{3}{2}\left(\frac{C}{c} - 1\right).$$

Ce rapport ne dépend que du quotient $\frac{C}{c}$ des deux chaleurs spécifiques, sur lequel la théorie ne nous apprend rien; mais l'expérience établit qu'il est le même pour tous les gaz simples. On a en moyenne pour ceux-ci

$$\frac{K}{H} = 0{,}6315.$$

Ce rapport est indépendant de la pression et de la température.

Toutes les relations établies précédemment entre les forces es de translation des gaz simples subsistent donc pour les ces vives totales H.

NOMBRE DES MOLÉCULES D'UN GAZ. — Les chocs qui se produisent de molécule à molécule, dans une masse gazeuse, ont ur effet d'égaliser les forces vives moléculaires individuelles. ns un mélange gazeux on aura donc, en désignant par , m', . . les masses, par u, u', ... les vitesses de translan correspondantes des diverses sortes de molécules,

$$\frac{mu^2}{2} = \frac{m'u'^2}{2} = \ldots \tag{)}$$

De plus, on sait que, pour un gaz quelconque, le produit $\frac{u^2}{t}$ est proportionnel à la température T; et l'expérience apend que le mélange de plusieurs gaz à la même température est accompagné d'aucune évolution calorifique. Il faut en nclure que les vitesses de translation u, u' des molécules diverses espèces ne sont pas modifiées par le fait du mége, et que l'égalité exprimée par l'équation (6) a lieu entre vitesses de translation propres aux molécules des gaz sérés.

Soient n, n', ... les nombres de molécules contenues dans nité de volume des divers gaz sous une même pression p, lle de l'atmosphère par exemple, on a, d'après l'équan (1) (p. 157*),

$$pv = nmu^2 = n'm'u'^2 = \ldots,$$

, en tenant compte de l'équation (6),

$$n = n' = \ldots.$$

Ainsi tous les gaz ont, sous le même volume, le même mbre de molécules; le rapport des densités des divers z est celui des poids d'une molécule de chacun d'eux.

INTERPRÉTATION DE LA LOI DE DULONG ET PETIT. — Nous avons noncé (p. 78*) que tous les gaz simples très-éloignés de ur point de liquéfaction, c'est-à-dire obéissant aux lois de

Mariotte et de Gay-Lussac, possèdent, à volume égal, la même chaleur spécifique sous pression constante. Puisqu'un même volume de ces divers gaz contient le même nombre de molécules, on peut dire que la chaleur spécifique d'une de ces molécules est la même pour tous. La troisième colonne du tableau de la page 78* se rapporte à ces *chaleurs spécifiques atomiques*.

L'absorption de chaleur d'où résulte pour un gaz une élévation de température de 1° a pour effet d'accroître : 1° la vitesse de translation u des molécules ; 2° la force vive du mouvement vibratoire.

Pour tous les gaz qui obéissent à la loi de Mariotte, on a $pv = \frac{1}{3} nmu^2$, c'est-à-dire que la force vive du mouvement de translation, correspondant à une unité de volume, est la même pour tous à la même température. Nous avons démontré [équation (5)] que le rapport de la force vive de translation à la force vive totale ne dépend que du rapport $\frac{C}{c}$, qui est le même pour tous les gaz simples ; pour ceux-ci, la force vive totale et, par suite, le travail interne de la dilatation, rapportés à l'unité de volume, sont aussi les mêmes.

Examinons maintenant le cas des gaz composés formés sans condensation. Nous avons vu que pour ceux-ci la chaleur spécifique atomique se conserve dans la combinaison. Or, puisque le volume du composé est égal à la somme des volumes des composants, le nombre des particules constituantes (¹) contenues dans l'unité de volume demeure le même, la force vive totale du mouvement de translation, et par suite la force vive de translation individuelle de chaque particule, ne sont pas changées ; enfin la force vive vibratoire demeure aussi la même, puisque le rapport des deux forces vives ne dépend que du rapport $\frac{C}{c}$, qui est, pour ces gaz, le même que pour les gaz simples. Ainsi s'explique la conservation de la chaleur spécifique atomique.

(¹) *Voir* plus bas la distinction à établir entre ces particules ou atomes et les molécules du gaz composé.

Il n'en est pas de même pour les gaz formés avec con-ınsation. Alors, en effet, le nombre des particules consti-antes contenues dans l'unité de volume est plus grand que ›ur les gaz simples composants; comme, d'ailleurs, la force ve totale de translation, relative à l'unité de volume, conserve même valeur que pour les gaz simples, la force vive de anslation afférente à une particule unique diminue; mais ›us avons vu (p. 79*) que, quand les gaz composés obéissent ıx lois de Mariotte et de Gay-Lussac, leur chaleur spéci-ղue atomique demeure sensiblement invariable; il faut donc ıe la portion de cette chaleur, correspondant à la force vive ›s mouvements vibratoires, soit plus considérable que pour s gaz simples, c'est-à-dire que $\frac{C}{c}$ soit plus faible pour les gaz ›ndensés. C'est en effet ce que l'expérience enseigne, et ce ıe l'on trouve en calculant le rapport de C (observé), et › c calculé d'après l'équation

') $$C - c = \frac{1}{E}\,\frac{1}{273}\,p_0 v_0,$$

›urnie par le principe de l'équivalence (*voir* la dernière co-›nne du tableau de la p. 74*).

ATOMES ET MOLÉCULES. — VOLUMES ATOMIQUES. — Nous avons émontré que tous les gaz, simples ou composés, ont le même ombre de *molécules* par unité de volume. Il résulte de là que, l'on considère deux gaz simples combinés sans condensa-on, comme le chlore et l'hydrogène par exemple, on est bligé de considérer une molécule unique d'hydrogène ou de hlore comme formée de 2 *atomes*, et la molécule d'acide hlorhydrique comme résultant de l'union d'un atome d'hydro-ène et d'un atome de chlore. Pour deux gaz qui se combinent vec condensation, comme l'hydrogène et l'oxygène, les choses › passent d'une manière différente et une molécule d'eau, par xemple, réunit 2 atomes d'hydrogène et 1 d'oxygène. Cette ıanière de voir est adoptée aujourd'hui par un grand nombre e chimistes.

Le nombre des atomes réunis dans une molécule est né-

cessairement un nombre entier; par suite le poids moléculaire d'un gaz composé doit être la somme de multiples entiers des poids moléculaires des gaz simples constituants (loi des proportions multiples.) Ces poids sont proportionnels aux équivalents admis par les chimistes, ou à des sous-multiples simples de ces équivalents.

On appelle *volume atomique* d'un gaz le quotient de son poids équivalent par sa densité. Ces volumes seraient les mêmes pour tous les gaz, si les équivalents étaient identiques aux poids moléculaires que nous considérons; comme ils peuvent en être des multiples simples, les volumes atomiques peuvent aussi être des multiples simples d'un même nombre constant.

FROTTEMENT INTÉRIEUR DANS LES GAZ [1]. — Considérons une couche de gaz comprise entre deux parois planes parallèles, l'une B immobile, l'autre A glissant dans son propre plan avec une vitesse invariable en grandeur et en direction. Les molécules en contact immédiat avec la paroi A participent à son mouvement d'entraînement, tandis que celles qui sont en contact avec B sont dans le même état que si A était immobile. Ce fait de l'adhérence des gaz aux parois solides est démontré par l'expérience, et nous l'admettrons sans chercher à l'expliquer.

La masse AB de gaz est dans une sorte d'équilibre mobile: chaque tranche infiniment mince, prise parallèlement aux plans A et B, participe d'autant plus au mouvement d'entraînement qu'elle est plus près de A. A travers un plan quelconque parallèle aux parois passent, dans un temps donné, un certain nombre de molécules, la moitié dans un sens, l'autre dans le sens opposé. Ce passage, résultant du mouvement d'agitation propre du gaz, est accompagné nécessairement d'une perte de force vive pour les molécules qui se rapprochent de la paroi B, d'un gain de force vive pour celles qui se rapprochent de A. C'est ce qui produit le *frottement intérieur* du gaz.

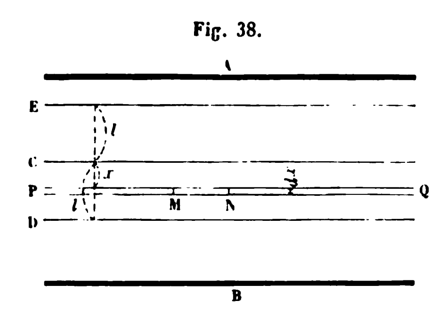
Pour simplifier les calculs, nous admettrons que toutes les

[1] La méthode que nous avons adoptée dans l'étude des questions suivantes, relatives à la théorie des gaz, a été exposée avec beaucoup de soin par M. Violle dans un article inséré au *Journal de Physique* de M. d'Almeida, t. VI, p. 73 et 175.

molécules gazeuses possèdent leur vitesse moyenne u, et parcourent en ligne droite leur chemin moyen l; de plus nous supposerons que le tiers des molécules se meut dans la direction normale aux plans A et B entre lesquels le gaz se trouve compris. Cette dernière hypothèse, ainsi qu'on l'a vu, conduit à des résultats parfaitement rigoureux en ce qui concerne la pression (¹).

Menons à travers la masse gazeuse un plan C parallèle aux plans A et B; les molécules qui, dans leur excursion de longueur l, traverseront ce plan sont actuellement comprises entre deux plans D et E parallèles à AB et situés à une distance l en avant et en arrière de C (*fig.* 38).

Fig. 38.



Considérons, en particulier, une couche PQ, située à une distance x du plan C du côté de la paroi immobile, et dans cette couche une portion MN, de section égale à 1; l'élément de volume ainsi déterminé contient ndx molécules, dont le tiers se meut avec la vitesse u vers le plan C. Dès que ces molécules avancent, elles sont remplacées par d'autres placées en arrière, de telle sorte que la densité du gaz demeure toujours la même en chaque point. Au bout d'un temps $\frac{l}{u}$, toutes les molécules ont progressé d'une longueur l, c'est-à-dire que toutes les molécules, comprises entre les plans C et D et dirigées normalement à C, sont arrivées entre les plans C et E, et ont été remplacées par des molécules venant de plus loin. Le contingent

(¹) Ce mode de raisonnement a été introduit dans la question actuelle par V. Von Lang (*Einleitung in die theoretische Physik*. Braunschweig, 1870).

de molécules fourni par chaque tranche, telle que PQ, et traversant le plan C, se renouvelle donc $\frac{u}{l}$ fois par seconde; on peut dire que dans une seconde l'élément de volume MN envoie pour son compte $\frac{1}{3} n \frac{u}{l} dx$ molécules.

Soient v_0 la vitesse de translation dont le gaz est animé dans le plan C parallèlement au plan, v la vitesse de translation dans la couche PQ. On peut développer v suivant la formule de Maclaurin

$$v = v_0 + x \frac{dv}{dx} + \ldots,$$

et, à cause de la petitesse de x, arrêter le développement au second terme. Les molécules parties de la couche PQ vont s'arrêter de l'autre côté du plan à une distance $l - x$, et devront posséder à ce moment une vitesse de translation v'

$$v' = v_0 - (l - x) \frac{dv}{dx}.$$

La quantité de mouvement de chacune d'elles doit donc s'accroître de

$$ml \frac{dv}{dx}.$$

Donc les $\frac{1}{3} n \frac{u}{l} dx$ molécules, envoyées en une seconde par la surface mn, absorbent une quantité de mouvement

$$\tfrac{1}{3} mn \frac{u}{l} l \frac{dv}{dx} dx = \tfrac{1}{3} mnu \frac{dv}{dx} dx.$$

Remarquons maintenant qu'en une seconde le plan C a été traversé par des molécules venant de toute la région CD; la quantité de mouvement absorbée par l'ensemble des molécules qui ont subi le passage est donc

$$\tfrac{1}{3} mnu \frac{dv}{dx} \int_0^l dx = \tfrac{1}{3} mnul \frac{dv}{dx}.$$

Telle est la quantité de mouvement absorbée par seconde et

r unité de surface du plan C. On appelle *coefficient de frottement* η le facteur de $\frac{dv}{dx}$ dans cette expression ; mais on le rapırte à l'unité de poids du gaz, de sorte que le coefficient η a ıur valeur

$$\eta = \tfrac{1}{3}\, gmnul.$$

Nous savons d'ailleurs que

$$nl = \frac{3}{4\varpi\rho^2},$$

ıantité indépendante de la température et de la pression, que

$$u = u_0 \sqrt{\frac{T}{273}},$$

désignant la vitesse moyenne des molécules à zéro. La connte de frottement η serait donc indépendante de la pression, proportionnelle à la racine carrée de la température absolue.

XPÉRIENCES SUR LE FROTTEMENT DES GAZ. — Les coefficients de ttement ont été mesurés directement par Graham ([1]), xwell ([2]), O.-E. Meyer ([3]), Meyer et Springmühl ([4]), Kundt Warburg ([5]), etc. Diverses méthodes ont été employées par expérimentateurs.

raham mesurait la quantité de gaz qui s'écoule par un tube ıillaire dans l'unité de temps. Cette quantité dépend du coefent de frottement ε du gaz contre la paroi et du coefficient frottement intérieur η, d'après la formule

$$V' = \frac{\varpi(p - p')}{16\eta L p'}\left(R^4 + 4\frac{\eta}{\varepsilon}R^3\right),$$

---

(1) GRAHAM, *Annales de Poggendorff*, t. XVII, p. 341, et t. XXVIII, p. 331.

(2) MAXWELL, *Philosophical Transactions*, p. 249; 1866; et *Philosophical gazine*, 4e série, t. XXXV, p. 129 et 185.

(3) O.-E. MEYER, *Ann. de Poggendorff*, t. CXXV, p. 177, 401 et 564; t. CXXVII, 53 et 353; t. CXLIII, p. 14. *Voir* aussi *Journal de Physique*, t. II, p. 268.

(4) MEYER et SPRINGMÜHL, *Annales de Poggendorff*, t. CXLVIII, p. 526, et rnal de Physique, t. III, p. 295.

(5) KUNDT et WARBURG, *Annales de Poggendorff*, t. CXLV, p. 337 et 525, et rnal de Physique, t. V, p. 118.

dans laquelle V′ est le volume écoulé dans l'unité de temps et mesuré sous la pression p', L la longueur du tube, R son rayon. Si l'on admet que l'adhérence du gaz à la paroi est absolue, c'est-à-dire que ε est infini, la formule simplifiée permet de calculer aisément les valeurs de η. Cette méthode est surtout avantageuse pour déterminer les valeurs relatives du coefficient de frottement des différents gaz.

O. E.-Meyer, Maxwell ont employé une autre méthode, consistant à observer le décroissement d'amplitude des oscillations d'un disque suspendu à un fil de torsion et plongé dans le gaz dont on veut mesurer le coefficient de frottement. Voici les nombres donnés par Meyer pour le coefficient de frottement à zéro :

	mm
Oxygène	0,0000223
Air	0,0000220
Azote	0,0000196
Oxyde de carbone	0,0000194
Acide carbonique	0,0000168
Hydrogène	0,0000098

En admettant ces valeurs comme exactes, on peut calculer la longueur du chemin moyen

$$l = \frac{3\eta}{gmnu}$$

d'une molécule de gaz; gmn est le poids de l'unité de volume, et les vitesses moyennes u nous sont déjà connues. On trouve ainsi :

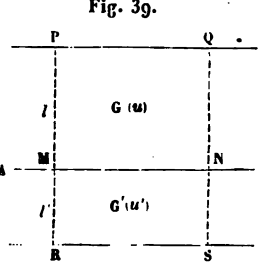
Gaz.	l. mm
Air	0,000090
Oxygène	0,000096
Azote	0,000089
Oxyde de carbone	0,000089
Acide carbonique	0,000062
Hydrogène	0,000169

Pour l'air, sous la pression de 760^{mm}, la valeur de l est à peu près le sixième de la longueur d'onde de la lumière jaune correspondant à la raie D.

ce qui concerne la loi de variation du coefficient η, l'ex-
ıce a parfaitement vérifié qu'il est indépendant de la pres-
mais ce coefficient dépend de la température, d'après
oi plus compliquée que ne le fait prévoir la théorie. Il
avec la température, et les formules empiriques, fournies
égard par les divers expérimentateurs, ne sont pas bien
ord les unes avec les autres.

FUSION DES GAZ (1). — Considérons deux gaz à la même
érature et à la même pression, séparés par une cloison
A (*fig.* 39). Nous pouvons limiter les masses gazeuses
rennent part actuellement à
'usion, à des épaisseurs l du
, et l' du gaz G'. Prenons dans
n A une surface MN égale à
é et sur laquelle nous ap-
ıs, de part et d'autre, des
ıes de hauteur l et l'; $\frac{1}{3}nl$
nombre des molécules ap-
nant au prisme MNPQ qui
seront la surface MN avec

Fig. 39.



esse moyenne u. Si d'ailleurs le renouvellement des mo-
es du prisme ne s'opérait que dans le sens PM, il serait
let après une durée $\frac{l}{u}$, et s'effectuerait $\frac{u}{l}$ fois par se-
; de telle sorte que le nombre des molécules qui passe-
t en une seconde du côté G au côté G' du plan A serait
pour la même raison il passerait en sens contraire
molécules du gaz G', puisque n est le même pour tous les
Si l'on a $u' \gtrless u$, il y aura accroissement de pression d'un
de la cloison et diminution égale du côté opposé. C'est
ivement ce qui a lieu quand, la diffusion s'exécutant
ers une paroi poreuse, l'équilibre de pression ne peut se
lir par un transport des couches gazeuses, effectué tout
pièce et indépendant du mouvement d'agitation des

---

(1) *Voir* le Mémoire déjà cité de M. Violle, *Journal de Physique*, t. VI, p. 73

molécules. La vitesse de diffusion est proportionnelle à u, c'est-à-dire en raison inverse de la racine carrée de la densité.

Il est évident que, quand il n'y a entre les masses de gaz qu'une cloison idéale, les choses se passent d'une manière moins simple; mais ici la théorie ne peut avancer qu'en multipliant les hypothèses. En admettant (¹) que la quantité de gaz diffusée est, dans ce cas, $\frac{1}{3}n(u+u')$ et que le chemin moyen d'une molécule dans un mélange gazeux est celui qui conviendrait à des molécules dont la masse serait la moyenne des masses des molécules des deux gaz, on trouve pour valeur du coefficient ψ de diffusion

$$\psi = \frac{\frac{u}{n}+\frac{u'}{n'}}{\left(\frac{1}{\sqrt{nl}}+\frac{1}{\sqrt{nl'}}\right)^2} = \frac{\frac{3u^2}{mp}+\frac{3u'^2}{m'p}}{\left(\frac{1}{\sqrt{nl}}+\frac{1}{\sqrt{nl'}}\right)^2}.$$

On a pu ainsi calculer la valeur numérique des coefficients de diffusion, et les comparer à celles qui ont été fournies par les expériences de Loschmidt (²). Cette comparaison fait l'objet du tableau suivant :

Gaz.	ψ calculé.	ψ observé
H et O	0,720	0,722
H et CO^2	0,538	0,556
O et CO^2	0,163	0,160

Malgré cette concordance, on ne peut se dissimuler que la théorie de la diffusion des gaz n'est pas encore arrivée à sa perfection. Elle implique, comme on vient de le voir, des hypothèses dont on ne saisit pas bien la nécessité.

Nous étudierons plus tard les résultats fournis par la théorie des gaz, en ce qui concerne leur conductibilité pour la chaleur.

(¹) *Voir* le Mémoire de M. Violle.

(²) LOSCHMIDT, *Sitzungsberichte der Wienerakademie*, t. LII.

CHAPITRE VII.

FUSION ET SOLIDIFICATION.

CHANGEMENTS D'ÉTAT EN GÉNÉRAL. — Dans tout ce qui précède nous avons considéré les corps, soumis à l'action de la chaleur, comme conservant leur état physique, c'est-à-dire que nous avons supposé qu'il existait entre la pression, le volume et la température du corps considéré une relation

$$F(p, v, t) = 0,$$

satisfaite sans interruption de continuité, et pour toutes les valeurs que l'on peut attribuer aux variables indépendantes.

Tout le monde connaît des cas où cette supposition n'est pas admissible. Ainsi, la glace que l'on chauffe fond et donne de l'eau dont les propriétés physiques sont tout à fait différentes; à son tour, l'eau s'évapore et sa vapeur surchauffée possède, comme nous l'avons établi précédemment, toutes les propriétés des gaz parfaits.

Mais la *fusion* et la *solidification*, la *vaporisation* et la *condensation* ne sont pas les seuls changements d'état que nous ayons à considérer : il faut y joindre l'*allotropie*, la *dis-*

solution, la *dissociation*, la *combinaison* et la *décomposition*, en un mot tous les phénomènes qui ont pour résultat la transformation d'un corps ou d'un système de corps, dont les propriétés physiques se modifient avec évolution de chaleur.

Nous allons d'abord nous occuper de la *fusion* et de la *solidification*. Nous chercherons expérimentalement les lois de ces phénomènes; nous essayerons ensuite de les relier entre elles et de les expliquer à l'aide des principes dont la Théorie mécanique de la chaleur nous a mis en possession.

FUSION.— Quand on échauffe progressivement un corps solide, en contact avec un thermomètre, on reconnaît que cet instrument prend une marche ascendante assez régulière; en même temps le corps échauffé se dilate d'une manière continue jusqu'à ce que le thermomètre indique une certaine température qui, pour la glace par exemple, est de zéro. A ce moment la première goutte d'eau liquide apparaît, et, pourvu que le liquide soit agité, le thermomètre continue à marquer zéro, jusqu'à ce que le dernier fragment de glace ait disparu; puis le thermomètre reprend sa marche ascendante régulière.

La chaleur fournie par le foyer pendant la fusion a été sans action sur le thermomètre; on exprimait autrefois ce fait en disant que cette chaleur était devenue *latente*. Il n'y a aucun inconvénient à conserver l'expression, pourvu qu'on n'y attache aucune idée théorique préconçue.

La fusion des corps se produit à des températures extrêmement différentes. Pour le mercure, elle s'opère à — 40°; pour l'eau à zéro; pour l'étain à 230°, et le platine ou le fer ne fondent qu'à la température du rouge blanc. Il y a même des substances qu'on ne sait pas liquéfier; mais, à mesure que l'on a pu atteindre des températures plus hautes, on a vu diminuer le nombre des *corps réfractaires*.

On peut obtenir des températures très-élevées en réglant convenablement, soit la combustion du charbon, soit celle de l'hydrogène.

M. Henri Sainte-Claire Deville ([1]) dispose les substances qu'il

([1]) H. Sainte-Claire Deville, *Mémoire sur la production des températures*

veut fondre dans un creuset de graphite ou de chaux, au centre d'un fourneau en terre réfractaire, rempli d'escarbilles de coke de la grosseur d'un pois. Le vent d'un soufflet de forge circule à travers ces fragments, et, comme la surface de contact entre l'air et ce charbon est très-considérable, la combustion est très-rapide, et, par suite, la température s'approche de la limite qui correspond à ces combustions. Elle augmente depuis la grille du fourneau jusqu'à $0^m,02$ ou $0^m,03$ de hauteur; mais, au-dessus de cette couche, l'acide carbonique se transformant en oxyde de carbone, un refroidissement se produit. En plaçant convenablement le creuset, M. Deville a fondu le platine, et même la silice. Les résultats sont plus remarquables encore, quand on emploie le chalumeau à oxygène et à hydrogène. M. Gaudin (¹) s'en était déjà servi pour fondre la chaux, le rubis et l'alumine, et pour travailler le quartz comme on travaille le verre dans la lampe d'émailleur. MM. Deville et Debray (²) en ont fait une application industrielle à la fusion du platine : leur chalumeau se compose d'un tube qui amène l'oxygène et qui est enveloppé d'un manchon par lequel arrive l'hydrogène; les deux gaz s'allument à la sortie, en sifflant quand l'oxygène est en excès, en ronflant quand l'hydrogène domine. Entre ces termes extrêmes, la flamme se produit sans bruit et atteint sa température maximum.

On la dirige verticalement de haut en bas dans une cavité creusée au milieu d'une masse de chaux, et au fond de laquelle on introduit peu à peu des morceaux de platine qui se fondent aussitôt. MM. Deville et Debray ont pu liquéfier ainsi jusqu'à $1^{kgr},6$ de platine en quarante-cinq minutes, en employant 60^{lit} d'oxygène par kilogramme de métal. Ils ont fondu également le ruthénium, qui est le plus réfractaire des métaux de la dernière section.

---

très-élevées (*Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XLVI, p. 182). *Application de ces moyens à la préparation et à la fusion de quelques métaux* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XLVI, p. 198).

(¹) GAUDIN, *Recherches sur les matières réfractaires* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XII, p. 947; t. XXVI, p. 94).

(²) DEVILLE et DEBRAY, *Métallurgie du platine* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LVI, p. 460 et t. LXI, p. 5).

En remplaçant l'oxygène par l'air, l'hydrogène par le gaz d'éclairage, M. Schlœsing ([1]) a obtenu des effets encore très-remarquables, quoique moins énergiques. Un soufflet introduit de l'air dans un tuyau de cuivre percé de deux trous opposés et entouré d'un manchon alimenté par le gaz; celui-ci, aspiré par le courant d'air, se précipite dans le tube et se mêle à l'air. La flamme bleue que donne ce mélange est lancée dans une chambre en briques réfractaires où elle enveloppe de toutes parts l'objet qu'il s'agit de chauffer. Cette lampe à gaz fait fondre le fer en quelques minutes, vitrifie la porcelaine, etc.

Despretz a eu recours à des moyens bien plus énergiques encore; il a condensé dans un creuset de charbon : 1° l'arc voltaïque d'une pile de 600 éléments; 2° la chaleur solaire recueillie par une lentille à échelons; 3° le dard d'un chalumeau à oxygène et à hydrogène : il a vu alors le charbon se ramollir et couler.

Ces expériences nous autorisent à admettre qu'il n'y a point de corps réellement réfractaires et que tous pourraient devenir liquides si l'on pouvait les chauffer suffisamment.

LOIS DE LA FUSION. — Trois lois extrêmement simples résument ce que l'on sait de général sur la fusion :

1° Chaque substance, définie chimiquement, commence à se liquéfier quand elle atteint une température *déterminée* et *constante* que l'on nomme *point de fusion*, et qui constitue l'un des caractères spécifiques de chaque corps.

2° La fusion d'une masse solide ne se fait pas instantanément : elle dure d'autant plus longtemps que cette masse est plus considérable et que le foyer qui l'échauffe est moins vif; mais, quelles que soient cette masse, ou l'énergie de ce foyer, ou en général les circonstances extérieures, *la température demeure invariable depuis le moment où la fusion commence jusqu'à celui où elle est complète.*

3° Il y a pour chaque corps absorption d'une certaine quantité de chaleur latente, variable d'un corps à un autre, et constituant pour chacun d'eux une propriété spécifique.

([1]) SCHLOESING, *Sur la production des températures élevées au moyen du gaz de l'éclairage et à l'air*, t. LXI, p. 1131.

SOLIDIFICATION. — Les phénomènes observés pendant la fu-ion se reproduisent en sens inverse pendant la solidification, 'est-à-dire que le thermomètre, plongé dans le liquide que l'on exposé au refroidissement, baisse d'abord jusqu'à ce que la remière pellicule solide commence à se former, demeure sta-ionnaire aussi longtemps que dure la solidification, et reprend nsuite sa marche descendante. Il faut donc admettre que, pen-lant l'acte de la solidification, il y a dégagement de chaleur ensible sans abaissement de température.

Les divers liquides se solidifient, les uns à des températures ·ès-hautes, les autres à des températures moyennes ou basses; en est enfin qui n'ont pu être congelés. Mais cette impossibilité ent uniquement à la limitation des moyens de refroidissement ue nous possédons. Aussitôt que nous pouvons étendre ces oyens, nous parvenons à solidifier des substances qui avaient sque-là persisté dans l'état liquide. Ainsi certains gaz li-iéfiés ont pu être congelés (l'acide carbonique à — 58°, l'am-oniaque à — 75°, le protoxyde d'azote à — 100°), et Despretz a ontré que l'alcool, jusqu'alors réfractaire au froid, devient sez visqueux pour ne plus couler, quand on le plonge dans mélange d'éther, d'acide carbonique solide et de protoxyde azote liquide. Il reste encore, il est vrai, certains liquides, mme le sulfure de carbone, qui n'ont jamais été congelés; ais cela ne prouve point qu'ils ne puissent l'être quand nous urrons les refroidir assez.

LOIS DE LA SOLIDIFICATION. — En repassant à l'état solide, les uides nous offrent trois lois qui correspondent à celles que us avons trouvées pour la fusion :

1° Le point de solidification d'une substance est fixe, il est même que le point de fusion.

2° La température demeure invariable pendant tout le temps le la solidification met à s'accomplir.

3° La chaleur latente absorbée dans l'acte de la fusion est stituée dans la solidification.

CORPS PATEUX. — CORPS GRAS. — Les lois générales que nous nons d'énoncer sont sujettes à d'assez nombreuses excep-ns que nous allons signaler.

Certains corps, le verre par exemple, ne présentent pas, à proprement parler, de température de fusion. A partir d'une certaine température, on observe qu'ils se ramollissent, et au delà ils passent par tous les degrés de la viscosité jusqu'à la fluidité parfaite, qu'ils n'atteignent qu'à une température élevée. On n'observe nulle part d'arrêt bien caractérisé dans la marche ascendante du thermomètre.

Le fer et le platine parmi les métaux, l'acide borique, la résine, la gutta-percha, parmi les corps non métalliques, présentent les exemples les plus communs du passage par l'état pâteux. On peut y joindre un certain nombre de corps gras [1]. Pour ceux-ci le phénomène est encore rendu plus complexe par la facilité avec laquelle ils demeurent surfondus.

La fusion ordinaire n'est qu'un cas particulier du phénomène plus compliqué présenté par les corps pâteux. Si l'on admet que l'intervalle de température dans lequel se produit le changement d'état d'un de ces corps tende vers zéro, on retombera sur le cas que nous avons étudié d'abord, c'est-à-dire celui d'un brusque changement d'état et d'une absorption de chaleur latente à température constante.

FUSION DES ALLIAGES. — Les alliages formés de deux ou d'un plus grand nombre de métaux se liquéfient à une température qui demeure fixe quand la composition chimique est constante, et qui offre ceci de remarquable qu'elle est généralement plus basse que les points de fusion des métaux composant l'alliage. Le tableau suivant met ce résultat en évidence; on y remarquera particulièrement le composé $PbSnBi^4$, fusible à 94 degrés.

---

(1) Pour les particularités offertes par les corps gras, *voir* WIMMEL, *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIII, p. 121, et t. CXLII, p. 474, et *Annales de Chimie et de Physique*, t. XIV, p. 479; RUDORFF, *Annales de Poggendorff*, t. CXL, p. 420, et t. CXLV, p. 279, et *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, p. 78.

Points de fusion des alliages.

ᵓb............	194	Sn^3Bi............	200
ᵓb............	189	Sn^2Bi........	167
ᵓb............	186	SnBi............	141
ᵓb............	196	$PbSn^4Bi^5$.........	118,9
b...........	241	$Pb^2Sn^3Bi^5$........	100
b^3............	289	$PbSnBi^4$..........	94

ι grande majorité des cas, la fusion *complète* dont ons de parler est précédée par une fusion *partielle,* ›ins par un ramollissement de la masse entière. On :ette propriété en admettant qu'un alliage se partage ıent en deux autres, dont la composition chimique ›nte, et qui fondent à des degrés différents du ther- Si la température augmente progressivement, le plus liquéfie d'abord. Quand il est très-abondant dans le il coule et produit le phénomène connu sous le nom *ion*. Quand, au contraire, il est en proportion moindre, totale ne fait que se ramollir et prendre l'aspect d'un u d'un amalgame. Enfin, si la température s'élève da- elle finit par atteindre le point de fusion de l'alliage fusible, et alors la liquéfaction devient complète.

xplication se confirme quand on étudie le phénomène 'est-à-dire quand on refroidit un alliage fondu. On ob- s deux points de solidification distincts, correspondant l'un des alliages mêlés. Au moment où le moins fusible e et où il abandonne sa chaleur latente, le thermo- vient stationnaire et ne reprend sa marche descen- après cette congélation; mais il s'arrête de nouveau nt où l'on atteint le point de solidification de l'alliage sible. Rudberg [1], à qui l'on doit ces observations, ηu'avec deux métaux, tels que le plomb et l'étain par l'un des points de fusion, celui qui est le moins élevé, fixe et égal à 187°, quelles que soient les proportions et d'étain combinées. Le second est variable au con-

---

RG, *Annales de Poggendorff*, t. XVIII, p. 240; t. XIX, p. 125, et *Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. XLVIII, p. 353.

traire avec la composition; mais il s'approche du premiei se confond avec lui quand la formule chimique de l'alliage c verge vers $PbSn^3$. Alors la fusion se fait tout d'une pi comme pour un corps simple. En ajoutant ensuite à Pb des proportions de plus en plus grandes d'étain ou de plo on voit reparaître le point de solidification variable, qui s'é de plus en plus, jusqu'à atteindre à la limite les points de fus de l'étain ou du plomb. Rudberg conclut judicieusement de faits que l'alliage $PbSn^3$ est le seul qui ne se dédouble pas, il le nomme l'*alliage chimique*. Des phénomènes semblal se retrouvent avec les autres métaux. Avec le plomb, le l muth et l'étain mêlés en proportions quelconques, on obse toujours un point fixe de 94° qui correspond à $PbSnBi^2$, deux autres points mobiles qui dépendent de la composit et qui répondent à des alliages variables. Voici l'un des table de Rudberg :

Temps du refroidissement de 10° *en* 10°.

TEMPÉRATURE.	PLOMB.	Pb^3Sn.	$PbSn$.	$PbSn^3$.	$PbSn^{12}$.	ÉTAI
°	m s	m s	m s	m s	m s	m s
330	»	»	»	»	»	»
320	2.51	»	»	»	»	»
310	0.19	»	»	»	»	»
300	0.15	0.14	»	»	»	»
290	0.15	[illegible]	»	»	»	»
280	»	1.30	»	»	»	»
270	»	[illegible]	»	»	»	»
260	»	[illegible]	0.19	»	»	»
250	»	»	0.21	»	»	0.30
240	»	»	1.70	»	»	0.22
230	»	»	0.57	»	0.23	0.1[illegible]
220	»	»	0.51	»	0.24	9.[illegible]
210	»	»	0.49	0.28	[illegible]	0.3[illegible]
200	»	0.3[illegible]	0.48	0.31	2.34	0.5[illegible]
190	»	0.36	0.49	0.35	1.56	»
180	»	1.48	5.48	11.29	3.49	»
170	»	0.45	0.40	0.50	0.41	»
160	»	0.42	0.40	0.54	0.43	»

URFUSION. — Nous avons dit que la température normale solidification coïncide avec celle de la fusion. Toutefois un rps peut conserver l'état liquide jusqu'à une température s-inférieure à celle de sa liquéfaction. Fahrenheit ([1]) remplit eau un ballon dont le col avait été effilé et fermé à lampe, et, l'ayant exposé au froid, il put le mainnir pendant longtemps au-dessous de zéro sans que eau se congelât; mais, en cassant la pointe du ballon, vit le liquide se solidifier à l'instant. Gay-Lussac ([2]) oserva ensuite qu'en faisant refroidir de l'eau, dont la rface extérieure était protégée du contact de l'air par ne couche d'huile, dans un vase soustrait à toute use d'agitation, elle pouvait demeurer liquide jus-'à — 12°; mais qu'en remuant l'appareil ou en faisant brer le vase tout le liquide se prenait en masse sole. Despretz ([3]) vit le même effet se manifester dans s tubes thermométriques pleins d'eau. A mesure que température baisse, le volume de cette eau augente; mais elle peut rester liquide jusqu'à — 20°. pendant il arrive toujours un moment où la masse congèle tout à coup, et alors le tube se brise par ite d'une expansion subite du volume. On peut enfin s-aisément répéter cette expérience avec l'appareil la *fig.* 40. C'est un thermomètre ordinaire dont le servoir B est enchâssé dans un tube de verre A qui ntient de l'eau et qui est purgé d'air; on le refroidit ns un mélange réfrigérant jusqu'à — 10° ou — 12°, is on le soulève, on l'agite brusquement, et la solidification père à l'instant.

Fig. 40

Cette propriété n'est pas particulière à l'eau : on la retrouve ssi dans l'étain. On peut également conserver le phosphore uide, bien au-dessous de sa température de fusion normale 44°, 2, pourvu qu'on le fasse refroidir dans de l'eau non itée. Le soufre fondu se maintient au même état jusqu'à la

[1]) FAHRENHEIT, *Philosophical Transactions*, t. XXXVIII, p. 78; 1724.
[2]) GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXIII, p. 363.
[3]) DESPRETZ, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. V, p. 19.

température ordinaire par un refroidissement tranquille et lent. M. Gernez ([1]) a obtenu ce résultat en maintenant les gouttelettes de soufre liquide au milieu d'une solution de chlorure de zinc assez concentrée pour avoir à peu près la même densité que le soufre.

La *fig.* 41 se rapporte à la disposition, indiquée par M. Gernez, pour réaliser commodément l'expérience de la surfusion du phosphore. Le phosphore, maintenu liquide sous une couche d'eau dans le tube A, au centre d'un ballon plein d'eau chaude, descend aisément à 30° sans se solidifier ([2]). Un fragment de phosphore amorphe qu'on projette alors dans le tube A est impuissant à provoquer la solidification du phosphore, tandis que la solidification se produit immédiatement par l'addition d'une parcelle de phosphore ordinaire, ou par l'introduction d'une baguette de verre qui a été en contact avec du phosphore.

Fig. 41.



Cependant l'introduction d'une parcelle solide de même espèce n'est pas indispensable pour provoquer la solidification d'un liquide surfondu. Certaines actions mécaniques, telles que le frottement d'une baguette de verre parfaitement nette, que l'on tourne en l'appuyant contre le fond du vase, suffisent, en général, à provoquer la solidification. Un mouvement brusque imprimé au liquide peut amener le même résultat.

A l'instant où la solidification d'un liquide surfondu se produit, il y a toujours dégagement d'une quantité de chaleur sensible, qui peut être suffisante pour ramener le corps à sa température de fusion normale. Ainsi, dans les expériences de Fahrenheit, Gay-Lussac, etc., l'eau, qui est descendue à — 12° ou même à — 20°, se réchauffe en se solidifiant brusquement et remonte jusqu'à zéro. La plus grande partie de la chaleur latente nor-

([1]) Gernez, *Journal de Physique*, t. III, p. 18.

([2]) On peut même, d'après M. Gernez, le maintenir liquide des semaines entières, pourvu que la température ne descende pas au-dessous de + 1° et que l'on ait mis dans la couche d'eau du tube quelques gouttes d'acide azotique.

male de fusion se conserve donc dans le liquide surfondu, et se dégage instantanément par sa solidification.

On peut faire usage de cette propriété pour déterminer la température normale de fusion (1) t d'un corps surfondu. Le liquide sur lequel on opère, du soufre fondu par exemple, est placé dans un bain-marie à température $\theta < t$; un petit thermomètre placé au centre du liquide monte subitement, au moment où l'on provoque la solidification, à une température $t_1 \leq t$. On renouvelle l'expérience dans un bain-marie à température t_1 et l'on détermine une nouvelle température maximum t_2, et ainsi de suite, jusqu'à ce que, dans deux expériences consécutives, les températures maxima soient identiques. Elles se confondent alors avec la température t cherchée.

On voit, d'après ce qui précède, qu'il y a, pour un même corps, deux états d'équilibre distincts, qui peuvent se produire aux températures inférieures à celle de la solidification normale: l'état solide qui est un état d'équilibre parfaitement stable, et l'état liquide qui est de plus en plus instable à mesure que la température s'abaisse davantage. Nous retrouverons des phénomènes analogues dans l'étude des changements d'état de nature chimique.

CHANGEMENTS DE VOLUME PENDANT LA FUSION. — Je suppose que l'on échauffe un solide déterminé. Il va d'abord se dilater et l'on pourra représenter son volume par les ordonnées d'une courbe en prenant pour abscisses les températures ; cette courbe sera sensiblement une ligne droite. Après la fusion, le liquide se dilatera lui-même ; son volume pourra se représenter également par une seconde ligne à peu près droite, et il est évident que celle-ci devra se raccorder avec la première au point de fusion. La question que nous allons examiner est de savoir comment ce raccordement se fait. Le corps éprouvera-t-il un changement de volume pendant la fusion ? Ce changement sera-t-il brusque ou continu? Les droites qui représentent les

(1) GERNEZ, *Sur la détermination de la température de solidification des liquides et, en particulier, du soufre* (*Journal de Physique*, t. V, p. 212).

volumes du liquide et du solide seront-elles situées sur le prolongement l'une de l'autre ?

On pourrait étudier ces phénomènes par la méthode imaginée par Dulong pour mesurer la dilatation des solides et décrite Ire Partie, p. 65, c'est-à-dire qu'après avoir introduit dans un réservoir un poids p de la substance à étudier, dont la densité est d, on achèverait de remplir le réservoir avec un poids p' d'un liquide de densité d', sans action sur la substance, et qu'enfin on mesurerait le poids p'' du liquide expulsé, soit pendant que la substance se dilate à l'état solide, soit quand elle fond sans changer de température, soit enfin quand on la chauffe à l'état liquide ; la dilatation totale x serait alors déterminée par la formule connue

$$\frac{p}{d}(1+x)+\frac{p'}{d'}(1+\Delta_t)-\left(\frac{p}{d}+\frac{p'}{d'}\right)(1+kt)=\frac{p''}{d'}(1+\Delta_t).$$

On peut en second lieu, et cette méthode est la plus pratique, remplacer la mesure des poids par l'observation des volumes, qui peut être effectuée d'une manière continue ; on emploie des appareils analogues au thermomètre à tige, et dans lesquels on enferme la substance à étudier, avec un excès de liquide ; on observe le niveau de celui-ci dans le tube capillaire.

I. On reconnaît ainsi que la plupart des corps éprouvent une dilatation brusque pendant leur liquéfaction ; en voici la valeur mesurée par M. H. Kopp (¹) et exprimée en prenant pour unité le volume à zéro :

Phosphore	0,0343
Soufre	0,0500
Acide stéarique	0,1100
Stéarine	0,0496
CaCl + 6HO	0,0965

Inversement, lorsque ces substances se solidifient par refroidissement, elles éprouvent un retrait. C'est pour cela que les basaltes sont divisés en prismes séparés et que le phosphore n'adhère pas aux tubes dans lesquels on le moule.

(¹) Kopp, *Liebig's Annalen*, t. XCIII ; *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XLVII, p. 291.

II. Il y a d'autres substances, au contraire, qui se contractent en se liquéfiant. Telle est la glace, qui, d'après Bunsen ([1]), se réduit de 0,083 de son volume; tels sont encore l'antimoine, le bismuth et la fonte de fer. Il résulte de là que l'eau se dilate en se congelant, et on le démontre directement par une expérience que l'on doit à Huyghens ([2]). On prend un canon de pistolet dont on bouche la lumière; on l'emplit d'eau et on le ferme hermétiquement par un bouchon à vis disposé à cet effet. En refroidissant cet appareil dans un mélange réfrigérant, il ne tarde pas à se fendre avec un bruit sec, et l'on voit sortir de la fissure une lame de glace qui provient de l'intérieur. Ainsi non-seulement il y a une dilatation pendant la congélation de l'eau, mais elle se fait encore en exerçant un effort considérable. On sait en outre que la fonte de fer, l'antimoine et le bismuth sont dans le même cas que l'eau, ce qui explique comment la fonte prend exactement l'empreinte des moules et comment le bismuth brise les tubes de verre dans lesquels on le coule. On sait également que la plupart des sels augmentent de volume en cristallisant, propriété qui a été mise à profit par Brard ([3]) pour reconnaître si les pierres sont gélives. Mais ces exemples constituent l'exception. Le cas général est celui des corps qui se dilatent par la fusion et se contractent par la congélation.

III. Il ne peut donc y avoir aucun doute sur le fait d'un changement de volume pendant le changement d'état; mais il reste à savoir s'il est absolument brusque ou s'il est continu. Cette question a été étudiée par G.-A. Ermann ([4]) et par M. H. Kopp ([5]); les expériences de Ermann sont relatives à l'eau, au phosphore et à un alliage de 1 partie d'étain, 1 de plomb et 2 de bismuth.

La glace prise au-dessous de zéro se dilate d'abord rapidement quand on l'échauffe; son coefficient moyen est 0,000037 et son volume peut se représenter, d'après Ermann, par une

---

([1]) Bunsen, *Annales de Poggendorff*, t. CXLI.

([2]) Huyghens, *Histoire de l'Académie*; 1670.

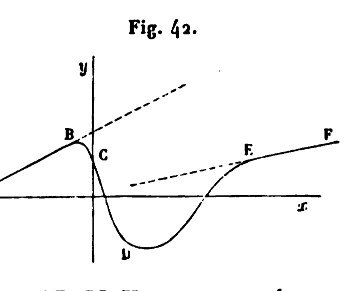
([3]) Brard, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXVIII, p. 160.

([4]) G.-A. Ermann, *Annales de Poggendorff*, t. IX; *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XL, p. 167.

([5]) H. Kopp, *Liebig's Annalen*, t. XCIII.

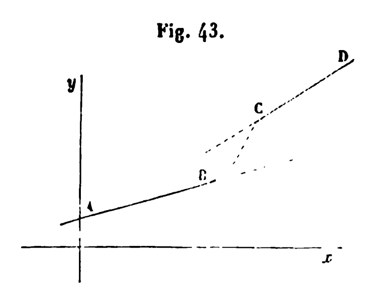
droite AB (*fig.* 42). Quand elle s'approche de son point de liquéfaction, qu'elle l'atteint et le dépasse, elle se contracte très-rapidement d'abord, puis plus lentement, jusqu'au maximum de densité, qui correspond à 4° (point D) ; après quoi elle recommence à se dilater rapidement de D en E, puis cette dilatation se régularise, et le volume est représenté par une droite EF, moins inclinée sur l'axe des x que AB, et située au-dessous de cette ligne AB. M. Kopp a trouvé, et tout porte à admettre, qu'au voisinage de zéro la diminution de volume est plus brusque que ne l'a figuré Ermann.

Fig. 42.



Le volume du phosphore solide est représenté jusqu'à la température de la fusion par une droite AB (*fig.* 43), et après la fusion par une seconde droite CD située au-dessus de la première et plus inclinée sur l'axe des x. Il n'a pas été possible à Ermann de déterminer la portion de courbe, probablement presque parallèle à Ay, qui raccorde les points B et C ; elle doit offrir un point d'inflexion. Mais la position relative des lignes AB et CD montre qu'il y a une expansion pendant la fusion et que la dilatation du phosphore liquide est plus rapide que celle du phosphore solide. Les expériences de M. Kopp confirment ces résultats.

Fig. 43.



L'alliage fusible a offert plus d'intérêt (*fig.* 44). Avant la fusion, le volume est figuré par une ligne droite jusqu'au point B qui correspond à la température de 43°,7 ; après quoi il diminue et atteint un minimum placé en D à 68°,7 ; puis il augmente, arrive en E à la température de la fusion (93°,7), et il continue d'augmenter après cette fusion jusqu'en F, à 100°. Enfin, à des températures plus élevées, il est repré-

ıar la droite FG, qui est située sur le prolongement par conséquent, la dilatation de l'alliage est la même liquide et à l'état so- ais il y a une variation e et continue du vo- u voisinage du point on, et un maximum sité pendant que le st solide.

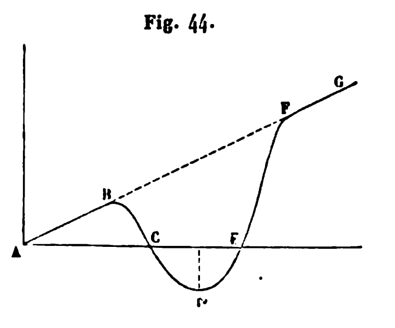


Fig. 44.

ɔit par çes exemples, ls M. Kopp a pu en plusieurs autres, qu'il néralement une ano- e la dilatation au voisinage de la fusion, et que le chan- de volume n'est pas toujours aussi brusque qu'on ıu le penser, et qu'il paraît l'être effectivement dans le and nombre des cas.

ıiétés particulières de la glace. — Regel. — Deux mor- le glace mis en contact se soudent aussitôt ensemble, ıu sein de l'eau chaude. La réunion se fait d'autant plus ɜ les fragments sont plus fortement pressés l'un contre Si l'on fait flotter de petits fragments de glace dans un ein d'eau, on les voit se souder par leurs points de con- , en soulevant l'un, on peut traîner les autres à sa suite. ɔ de glace peut être scié à l'aide d'un fil de fer tendu ıx poids ; les deux fragments se soudent, à mesure que ɜ a dépassés, et quand les poids sont tombés à terre, on ıulever le bloc par une de ses moitiés. On ne peut dis- le plan de réunion que grâce à la réflexion que la ɜ éprouve à sa surface.

'yndall ([1]) comprime très-fortement un morceau de ntre deux pièces de bois qui laissent entre elles une ca- ıticulaire. La glace se brise en une multitude de petits nts ; mais en quelques secondes ils se soudent entre

---

ɪDALL, *Philosophical Transactions*, p. 213 et 1 ; 1858, et *Annales de t de Physique*, 2e série, t. LVI, p. 122.

eux, et la masse se transforme en une lentille transparente, parfaitement compacte et moulée exactement dans la cavité. En faisant passer successivement dans une série de moules de plus en plus courbes une barre droite de glace, on l'amène à l'état d'anneau. Avec d'autres formes, M. Tyndall a obtenu des figures plus complexes, mais toujours transparentes, comme si la glace était une substance plastique.

Pour expliquer cette plasticité apparente de la glace, on admet, ce que nous ne tarderons pas à démontrer par des expériences directes, que, quand la glace est comprimée, son point de fusion devient inférieur à la température de zéro: alors elle se liquéfie partiellement et il y a un abaissement de température produit par l'absorption de chaleur latente. L'eau comprimée et refroidie provenant de cette fusion est chassée dans les fissures ; là sa pression diminue, son point de solidification remonte à zéro, elle se congèle de nouveau et ressoude les divers morceaux de glace. C'est en se fondant sur ces expériences que l'on peut aujourd'hui expliquer le mouvement des glaciers et la facilité avec laquelle ils se moulent dans les vallées qui leur servent de lit.

La glace n'est donc un corps plastique qu'en apparence : elle se distingue à cet égard des corps qui passent par l'état pâteux quand on les échauffe à pression constante.

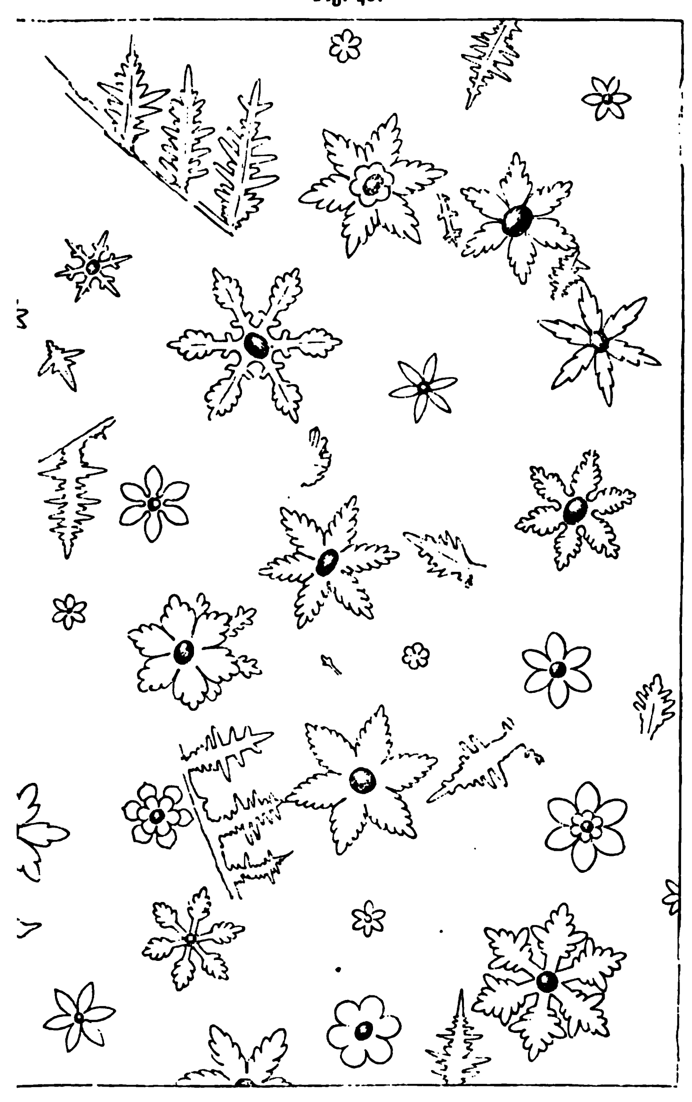
Il est à remarquer que ces derniers corps, le verre par exemple, ne présentent pas de traces de cristallisation, tandis que la glace commune possède une structure cristalline que l'on peut mettre en évidence par l'expérience connue, dite des *fleurs de la glace*, et que l'on doit aussi à M. Tyndall [1].

On prend une plaque de glace à faces parallèles et bien transparente, et l'on fait tomber sur elle un faisceau de rayons solaires ; on projette sur un écran, à l'aide d'une lentille, une image agrandie de la plaque, et l'on ne tarde pas à voir se dessiner (*fig.* 45) des étoiles qui se détachent par un ton un peu plus clair que celui du fond et qui présentent en leur centre une tache foncée. La chaleur solaire a provoqué la fusion de

(1) TYNDALL, *loc. cit.*

staux de glace enchevêtrés dans la masse, et, comme l'in-

Fig. 45.



e de réfraction de l'eau (1,33) est supérieur à celui de la

glace (1,30), la forme des cristaux se détache, en projection, par une lumière un peu plus vive (¹). La tache centrale est le vide laissé par suite de la diminution de volume qui accompagne la fusion.

On observerait des apparences inverses dans la lumière réfléchie par la glace. La tache centrale apparaît alors avec l'éclat de l'argent bruni, par suite de la réflexion totale qui s'opère à sa surface.

CHALEUR LATENTE DE FUSION.

On appelle *chaleur latente de fusion* la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1^{kg} d'un corps, pris à l'état solide et à sa température de fusion normale, pour le faire passer à l'état liquide à la même température sous la pression constante de l'atmosphère. Nous allons nous occuper de la mesure expérimentale de la chaleur latente de fusion des corps.

1° **CAS DES LIQUIDES.** — Pour mesurer la chaleur latente x d'un corps qui est liquide à la température ordinaire, on en prend un poids p que l'on oblige à se solidifier en le refroidissant jusqu'à t, et on le plonge dans un calorimètre contenant de l'eau préalablement échauffée à une température T supérieure au point de fusion τ de la substance. Alors : 1° le corps se réchauffe jusqu'à ce point de fusion τ et absorbe $pC(t+\tau)$; 2° il fond et absorbe px; 3° enfin il se met en équilibre de température avec l'eau, qui prend une température finale θ, et il gagne $pC'(\theta-\tau)$. On a donc, en représentant par P le poids du calorimètre évalué en eau,

$$(1)\qquad pC(t+\tau)+px+pC'(\theta-\tau)=P(T-\theta).$$

Cette formule permettra de calculer x quand on connaîtra les chaleurs spécifiques C et C' à l'état solide et à l'état liquide.

Pour faire comprendre les précautions qu'exige cette opération, nous étudierons en particulier le cas de l'eau.

(¹) L'eau forme dans la masse de glace qui l'emprisonne une lentille convergente; le vide, une lentille divergente.

EUR LATENTE DE LA GLACE. — Person (1) employait pour
ètre un vase en cuivre à surface nue reposant sur un
non conducteur et fermé par un couvercle, afin d'é-
s pertes de chaleur qui proviendraient de l'évaporation
1. Un agitateur annulaire, soutenu par trois cordons qui
ent le couvercle, est mis en mouvement continuel par
rloge, et un thermomètre fixe, que l'on observe avec
nette, plonge dans l'intérieur. Le poids d'eau p sur
on veut opérer est enfermé dans une petite bouteille
re mince, qui porte un deuxième thermomètre à son
et que l'on refroidit dans une enceinte entourée d'un
e réfrigérant à $-20°$. Au moment d'opérer, il suffit
ever le couvercle du calorimètre, d'y introduire la bou-
froidie, de suivre le mouvement ascendant du thermo-
qu'elle contient et la marche décroissante de celui qui
gé dans le calorimètre. L'observation se divise en deux
:

près l'immersion de la bouteille, on laisse la glace se
fer pendant quelque temps, et, avant qu'elle ait com-
à se liquéfier, on observe simultanément, à un moment
sa température $-t'$ et celle du calorimètre θ'. Alors
on (1) devient, en se simplifiant,

$$pC(t-t') = P(T-\theta').$$

opération se continuant, la glace fond, le mélange arrive
empérature uniforme θ que l'on observe de nouveau, et

$$pC(t-\tau) + px + p(\theta-\tau) = P(T-\theta).$$

emière de ces équations fait connaître C. La seconde
de calculer x. M. Person a trouvé

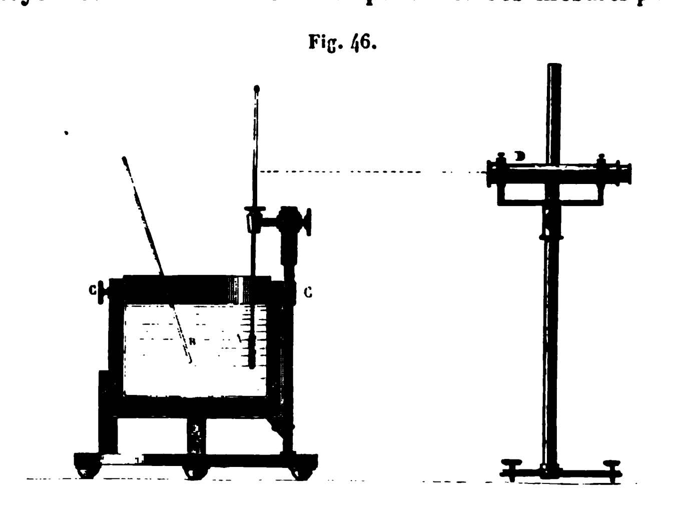
$$C = 0{,}504, \quad x = 80{,}02.$$

s expériences la température du calorimètre a varié de
par suite la quantité prise pour unité de chaleur est la
spécifique moyenne de l'eau vers 10°,5.

SON, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 73.

Nous avons exposé cette méthode la première, parce qu'elle est générale; mais, avant les expériences de M. Person, MM. de la Provostaye et Desains ([1]) en avaient exécuté d'autres que nous allons maintenant décrire. Le calorimètre avait la forme ordinaire (*fig.* 46). L'ayant rempli d'eau à 20° et placé sur une balance où il se refroidissait, ils ont d'abord observé les abaissements de température qu'il éprouve et les poids d'eau qui s'évaporent pendant une minute, pour chacune des valeurs moyennes successives de la température. Ces mesures préli-

Fig. 46.



minaires, réduites en Tables, serviront tout à l'heure pour corriger les expériences définitives des pertes d'eau dues à l'évaporation et des pertes de température produites à la fois par l'évaporation et par le rayonnement.

Cela fait, après avoir réchauffé le calorimètre à 20° et l'avoir replacé sur la balance, MM. de la Provostaye et Desains l'enlevaient au moment où il avait une température T et un poids réduit en eau P, et ils projetaient aussitôt dans l'intérieur un morceau de glace bien pure rapidement essuyée et séchée avec du papier joseph. Ils suivaient ensuite de minute en minute

([1]) La Provostaye et Desains, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VIII, p. 5.

ı marche décroissante de la température, qui devenait égale θ quand la glace était entièrement fondue.

Cette glace, étant prise à la température initiale de zéro, ne e réchauffe pas avant de fondre; alors le terme qui contient C lisparaît de l'équation (1), qui devient, en faisant $\tau = 0$,

$$p(x + \theta) = P(T - \theta),$$

$$x = -\theta + \frac{P}{p}(T - \theta).$$

On déterminait le poids p de la glace en pesant le calorimètre nmédiatement après l'observation de θ, et en retranchant du ésultat le poids primitif P diminué du poids π de l'eau évaorée, qu'il était facile de calculer; car, si θ_1, θ_2, θ_3 désignent s températures moyennes pendant chacune des minutes coulées entre les deux pesées, on connaît, par les expériences réliminaires qui ont été exécutées, le poids que le calorimètre perdu pendant chacun de ces intervalles, et, en faisant la omme, on trouve π.

On voit, par la formule précédente, que pour calculer x il ıut connaître la valeur absolue de θ, ce qui exige que l'on ait érifié le zéro du thermomètre. On voit aussi que les erreurs ommises dans la mesure de $T - \theta$ sont multipliées par $\frac{P}{p}$, et, omme le poids de l'eau P est toujours au moins 10 fois plus rand que celui de la glace p, une erreur de $\frac{1}{10}$ de degré sur $-\theta$ changerait la valeur de x de 1^{cal}. On eut soin d'employer n thermomètre qui marquait $\frac{1}{100}$ de degré.

Enfin, dans ces expériences, comme dans celles de Person, calorimètre perd de la chaleur, soit par le rayonnement, soit ar l'évaporation; mais les variations de température qui en ésultent peuvent toujours être représentées pendant chaque inute par

$$\Delta\theta = A(\theta - t).$$

A étant connu par les expériences préliminaires, et les températures du calorimètre ayant été observées de minute en inute pendant la fusion de la glace, on calculait les valeurs e $\Delta\theta$, et leur somme $\Sigma\Delta\theta$, ajoutée au maximum trouvé, donnait

la véritable température finale qu'on aurait observée si les causes de refroidissement n'avaient pas existé. C'est la méthode de correction que nous avons exposée en détail précédemment.

MM. de la Provostaye et Desains ont trouvé pour x la valeur 79,25.

Plus récemment M. Bunsen a déterminé la chaleur latente de fusion de la glace au moyen du calorimètre que nous avons décrit (p. 20*). Il mesure d'abord la densité de la glace à zéro, à l'aide d'une sorte de thermomètre à poids, contenant du mercure, et dans lequel il fait congeler un poids connu d'eau distillée, privée d'air par l'ébullition. Le petit réservoir à mercure étant alors adapté au thermomètre, après avoir été pesé, on provoque la fusion de la glace; du mercure rentre dans le thermomètre, et l'on évalue la diminution de volume éprouvée par la glace en passant à l'état d'eau à zéro, dont la densité est exactement connue, par l'augmentation de poids du réservoir; on en déduit la densité de la glace. M. Bunsen a trouvé ainsi $d = 0,91674$, avec trois décimales exactes.

Cela posé, quand on fournit n calories au calorimètre de Bunsen, on produit la fusion de $\frac{n}{l}$ kilogrammes de glace; la diminution de volume v correspondante s'évalue par l'observation du mouvement de la colonne de mercure dans le tube calibré SD (*fig.* 9). On a donc, pour déterminer l, l'équation

$$\frac{n}{l}\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{e}\right) = v,$$

e représente la densité de l'eau à zéro. M. Bunsen trouve pour l la valeur

$$l = 80,03.$$

L'unité à laquelle ce nombre est rapporté est la chaleur spécifique moyenne de l'eau de zéro à 100°. Si l'on admet avec M. Regnault que cette chaleur spécifique est égale à $1^{cal},005$,

(1) BUNSEN, *Annales de Poggendorff*, t. CXLI, et *Archives de Genève*, t. XL; *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, p. 66.

ı trouve, pour valeur de la chaleur latente l, rapportée à la ılorie,

$$l = 80,43.$$

ais, si l'on admet, avec M. Jamin ([1]), que la chaleur spécifique oyenne de zéro à 100° est donnée par la formule

$$\frac{Q_{100}}{100} = 1 + \frac{0,00110.100}{2} + \frac{(0,00110.100)^2}{3} = 1,059,$$

ı obtient une valeur de l trop grande pour être acceptée, car le surpasserait de quatre unités environ les nombres fournis ır toutes les déterminations qui peuvent passer pour sensiblement exactes. La raison de ce désaccord est encore à trouver ([2]).
Nous admettrons, d'après Person ([3]) et Hess ([4]), que la chaur latente de fusion de la glace est égale sensiblement à 80.

2° CAS DES SOLIDES. — Pour mesurer la chaleur latente des rps qui sont solides à la température ordinaire, on commence ır les liquéfier et même à les porter à une température t notaément supérieure à leur point de fusion ; puis on les plonge ıns un calorimètre dont on suit le réchauffement jusqu'à ce ı'il atteigne la température maximum finale θ. Alors ce calomètre gagne $P(\theta - T)$, et le corps perd : 1° $pC'(t - \tau)$ en se froidissant, à l'état liquide, jusqu'à son point τ de solidificaon; 2° la chaleur latente px en se solidifiant; 3° $pC(\tau - \theta)$ ı se refroidissant, à l'état solide, de τ à θ. On a donc

$$pC'(t - \tau) + px + pC(\tau - \theta) = P(\theta - T).$$

([1]) Voir *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 661.

([2]) Si l'on applique la formule de M. Jamin aux expériences de Lavoisier, ı avaient fourni pour l la valeur 75, on trouve, pour l'expression en calories la chaleur latente,

$$l = 75.1,059 = 79,425,$$

ıbre parfaitement d'accord avec les expériences de MM. La Provostaye et ıins.

l semblerait toutefois que les expériences de Bunsen comportent plus de ision que celles de Lavoisier et Laplace. (*Voir*, pour les expériences de oisier et Laplace, *Mémoires de l'Académie des Sciences*; 1780.)

([3]) Person, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXX, p. 73.

([4]) Hess, *Mélanges de Chimie et de Physique*, tirés du *Bulletin de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg*, t. Iᵉʳ.

C'est par cette méthode générale que M. Person a opéré. Il se servait du calorimètre que nous avons déjà décrit; il échauffait le corps dans une bouteille en cuivre mince, et corrigeait par la loi de Newton la température finale observée θ. Il a étudié un grand nombre de substances dont M. Regnault avait mesuré la capacité C à l'état solide, mais dont il fallait trouver la chaleur spécifique C' à l'état liquide. Pour cela il faisait deux opérations, en portant le corps à deux températures initiales t et t' aussi différentes que possible, et il avait les deux équations suivantes qui permettent de calculer C' et x :

$$pC'(t+\tau)+px+pC(\tau-\theta)=P(\theta-T),$$
$$pC'(t'-\tau)+px+pC(\tau-\theta')=P(\theta'-T).$$

Voici quelques-uns des résultats de M. Person :

	POINT de fusion.	CHALEUR SPÉCIFIQUE C	CHALEUR SPÉCIFIQUE C'	CHALEUR LATENTE observée.	CHALEUR LATENTE calculée.
Eau	0°,0	0,504	1,000	79,25	[illegible]
Phosphore	44,2	0,1788	0,2045	5,034	[illegible]
Soufre	115,2	0,2026	0,234	9,368	[illegible]
Azotate de soude	310,5	0,2782	0,413	62,975	63,4
Azotate de potasse	339,0	0,2387	0,332	47,371	[illegible]
Chlorure de calcium	»	0,545	0,555	40,70	39,5
Phosphate de soude	36,1	0,407	0,749	66,80	66,4
Azotate de pot. et de soude	220,0	0,235	0,352	51,4	44,5
Étain	237,7	0,0562	0,0637	14,252	»
Bismuth	266,8	0,0308	0,0363	12,640	»
Plomb	326,2	0,0314	0,0402	5,369	»
Zinc	415,3	0,0955	»	28,13	»
Argent	»	0,05701	»	21,07	»
Mercure	»	»	0,03332	2,83	»
$Bi^3Pb^3Sn^2$	96,0	0,0356	0,0389	4,496	»
Bi^3PbSn^2	94,0	0,049	0,0422	4,687	»

Les nombres *calculés* de la dernière colonne ont été obtenus en se fondant sur une observation que nous discuterons un peu plus tard (p. 203*).

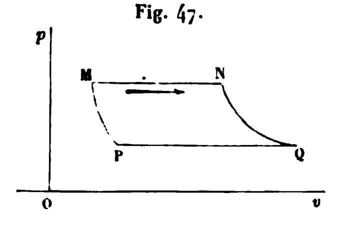
APPLICATION DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR A L'ÉTUDE DE LA FUSION.

L'application du principe de l'équivalence et du principe de rnot nous fournira des formules importantes relatives aux is de la fusion. Les résultats auxquels nous parviendrons sent d'ailleurs d'une généralité assez grande pour s'appliquer ıx autres changements d'état que nous aurons l'occasion étudier ([1]).

APPLICATION DU PRINCIPE DE L'ÉQUIVALENCE. — Nous prendrons n poids égal à l'unité de la substance que nous considérons, nous supposerons sa température égale à la température τ de ision, de sorte qu'une partie de la substance soit à l'état sode, l'autre à l'état liquide. Si l'on vient à fournir au corps de chaleur à température constante τ, et sans modifier la preson p à laquelle il est soumis, une nouvelle quantité de maère passera de l'état solide à l'état liquide. Si l'on admet, par temple, que le corps augmente de volume par la fusion, le int figuratif M se déplacera dans le sens des abscisses croisntes, et parcourra la portion MN d'une ligne isotherme à npérature τ.

Supprimons maintenant la source de chaleur, et, par l'effet ıne diminution graduelle de ession, obligeons le mélange liquide et de solide à se dédre sans variation de chaleur, ivant la ligne adiabatique NQ g. 47).

Fig. 47.



Nous enlèverons ensuite de la aleur au mélange, à tempérae et à pression constantes; le point figuratif se déplacera Q en P.

---

[1]) La considération du cycle dont nous allons faire usage et l'application principe de Carnot aux changements d'état sont dues à Clapeyron [*Mémoire la puissance motrice de la chaleur* (*Journal de l'École Polytechnique*, e Cahier; 1834)].

Enfin nous ramènerons le corps à son état initial, par une augmentation graduelle de pression et sans variation de chaleur, le long de l'adiabatique PM. Nous aurons ainsi réalisé un cycle de Carnot, parcouru par le mélange de liquide et de solide. Nous supposerons que ce cycle est infiniment petit dans le sens NQ.

1° De M en N, un poids $\Delta\varpi$ de solide passe à l'état liquide, en absorbant une quantité de chaleur

$$dQ = L\,\Delta\varpi.$$

L est la chaleur latente de fusion, sous la pression p et à la température τ.

2° De Q en P un poids de liquide, $\Delta\varpi' = \Delta\varpi + \alpha$, revient à l'état solide, et restitue une quantité de chaleur égale à dQ'. En même temps, puisque la température s'est abaissée de $d\tau$, la chaleur latente est devenue $L - \frac{dL}{d\tau}\,d\tau$, et l'on a

$$(1) \qquad dQ' = \left(L - \frac{dL}{d\tau}\,d\tau\right)(\Delta\varpi + \alpha).$$

La quantité α, positive ou négative, représente l'excès de la quantité de liquide formé aux dépens du solide dans la transformation NQ, et du liquide solidifié dans la transformation PM. Elle est infiniment petite par rapport à $\Delta\varpi$.

Pour calculer α, nous remarquerons que la transformation adiabatique NQ est accompagnée d'une variation de température $-\,d\tau$. Dans cette transformation, l'unité de poids du solide dégage une quantité de chaleur

$$C\,d\tau + h\,\frac{dp}{d\tau}\,d\tau,$$

et le poids $\varpi - \Delta\varpi$ de solide auquel on a affaire

$$(\varpi - \Delta\varpi)\left(C\,d\tau + h\,\frac{dp}{d\tau}\,d\tau\right).$$

D'autre part, l'unité de poids du liquide dégage

$$C'\,d\tau + h'\,\frac{dp}{d\tau}\,d\tau,$$

et le poids $1 - \varpi + \Delta\varpi$

$$(1 - \varpi + \Delta\varpi)\left(C' d\tau + h' \frac{dp}{d\tau} d\tau\right).$$

C et C′ sont les chaleurs spécifiques vraies du solide et du liquide à la température τ et sous la pression p constante.

La quantité totale de chaleur, dégagée par le mélange de solide et de liquide, est donc

$$(\varpi - \Delta\varpi)\left(C d\tau + h \frac{dp}{d\tau} d\tau\right) + (1 - \varpi + \Delta\varpi)\left(C' d\tau + h' \frac{dp}{d\tau} d\tau\right);$$

elle est absorbée par la fusion d'un certain poids de solide qui se liquéfie.

Les mêmes remarques s'appliquent, en sens inverse, à la transformation adiabatique PM, accompagnée d'une élévation $d\tau$ de la température. Puisque, en définitive, un poids α de solide a été fondu dans l'ensemble des deux transformations, que le poids du solide est plus faible et le poids du liquide plus fort d'une quantité $\Delta\varpi$ dans la transformation PQ que dans la transformation MN, enfin que les coefficients C, C′, h, h' et les variations dp, $d\tau$ sont les mêmes dans les deux transformations, on a pour valeur de la quantité de chaleur totale employée à la fusion de la glace, en négligeant les quantités du second ordre,

$$(1) \qquad L\alpha = -\Delta\varpi\left(C + h \frac{dp}{d\tau} - C' - h' \frac{dp}{d\tau}\right) d\tau.$$

D'ailleurs, on a, en négligeant toujours les quantités du second ordre,

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} dQ - dQ' &= \Delta\varpi \frac{dL}{d\tau} d\tau - L\alpha \\ &= \Delta\varpi\left(\frac{dL}{d\tau} + C + h \frac{dp}{d\tau} - C' - h' \frac{dp}{d\tau}\right) d\tau. \end{aligned} \right.$$

La quantité de chaleur $dQ - dQ'$, absorbée dans le cycle, a pour équivalent la production d'un travail extérieur égal à l'aire MNQP. Soient v le volume de l'unité de poids du corps à l'état solide, v' son volume à l'état liquide; on a

$$MN = \Delta\varpi(v' - v).$$

D'ailleurs, la hauteur du trapèze élémentaire considéré est $\frac{dp}{d\tau} d\tau$, et, par suite, son aire est

$$\Delta\varpi (v' - v) \frac{dp}{d\tau} d\tau.$$

En multipliant cette aire par l'équivalent calorifique $\frac{1}{E}$ du kilogrammètre, on a donc une quantité égale à $dQ - dQ'$. Divisant les deux membres de l'égalité par $\Delta\varpi d\tau$, on obtient enfin

$$(3) \qquad \frac{dL}{d\tau} + C + h\frac{dp}{d\tau} - C' - h'\frac{dp}{d\tau} = \frac{1}{E}(v' - v)\frac{dp}{d\tau};$$

telle est l'équation rigoureuse qui donne la variation de la chaleur latente avec la pression et la température.

Remarquons maintenant que, d'après les expériences de M. Joule, l'échauffement des liquides par la compression est négligeable, et, quoique dans les mêmes conditions les solides s'échauffent un peu plus, on peut admettre que les termes $h\frac{dp}{d\tau}$, $h'\frac{dp}{d\tau}$, qui se rapportent aux effets thermiques de la compression, sont négligeables dans les limites pratiques de nos expériences. On peut donc écrire l'équation (3) sous une forme plus simple

$$(4) \qquad \frac{dL}{d\tau} + C - C' = \frac{1}{E}(v' - v)\frac{dp}{d\tau}.$$

APPLICATION DU PRINCIPE DE CARNOT. — Considérons toujours le même cycle MQPN. La chaleur absorbée suivant MP est $L\Delta\varpi$; quant à la chaleur utilisée, nous venons d'en trouver l'expression

$$\frac{1}{E}(v' - v)\frac{dp}{d\tau} d\tau \Delta\varpi;$$

le coefficient économique est donc

$$\frac{1}{E}\,\frac{(v' - v)\frac{dp}{d\tau} d\tau}{L},$$

, puisque nous avons à faire un cycle de Carnot, ce coefficient pour valeur $\frac{d\tau}{T}$, T exprimant la température absolue $273 + \tau$ la fusion; on a donc, d'après le principe de Carnot,

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{E}\frac{(v'-v)\frac{dp}{d\tau}}{L}$$

u

$$\frac{L}{T} = \frac{1}{E}(v'-v)\frac{dp}{d\tau}. \qquad (5)$$

On peut mettre cette relation sous une forme différente. Il uffit pour cela d'égaler les seconds membres des équations (4) (5); on obtient

$$\frac{dL}{dT} + C' - C = \frac{L}{T}.$$

INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA TEMPÉRATURE DE FUSION. — équation (5) est particulièrement commode pour étudier l'influence de la pression sur la température de fusion. En effet, est positif pour toutes les substances connues; il faut donc e le signe de $\frac{dp}{d\tau}$ soit le même que celui de $v' - v$.

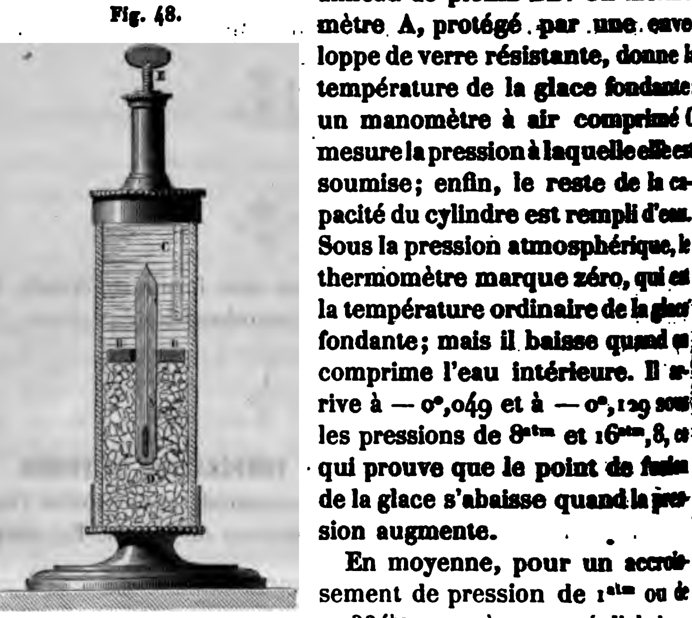
Ainsi, pour les corps qui, comme la glace, diminuent de volume par la fusion ($v' - v < 0$), l'augmentation de pression doit aisser la température de fusion $\left(\frac{dp}{d\tau} < 0\right)$. C'est ce que James Thomson [1], à qui l'on doit la formule (5), annonça 1850. M. William Thomson [2] essaya de soumettre cette mule au contrôle de l'expérience, et il étudia la fusion de la ice au moyen de l'appareil représenté (*fig.* 48). C'est un cylindre en verre dans lequel on peut développer des pressions

[1] J. Thomson, *Transactions philosophiques de la Société royale d'Édimburg*, t. XVI, et *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXXVII; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 76.

[2] W. Thomson, *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXXVII, et *Annales Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 381.

énergiques par un piston à vis E, et qui contient de la glace concassée D, maintenue à la partie inférieure du vase par un anneau de plomb BB. Un thermomètre A, protégé par une enveloppe de verre résistante, donne la température de la glace fondante; un manomètre à air comprimé C mesure la pression à laquelle elle est soumise; enfin, le reste de la capacité du cylindre est rempli d'eau. Sous la pression atmosphérique, le thermomètre marque zéro, qui est la température ordinaire de la glace fondante; mais il baisse quand on comprime l'eau intérieure. Il arrive à $-0°,049$ et à $-0°,129$ sous les pressions de 8^{atm} et $16^{atm},8$, ce qui prouve que le point de fusion de la glace s'abaisse quand la pression augmente.

Fig. 48.



En moyenne, pour un accroissement de pression de 1^{atm} ou de $10\,334^{kg}$ par mètre carré, l'abaissement de température produit est de $0°,0075$. Voyons ce qu'il devrait être d'après la théorie. Prenons pour équivalent mécanique de la chaleur 427, et pour densité de la glace 0,917; remarquons enfin que la formule (5) peut être étendue au cas d'une variation finie de la température $\delta\tau$, pourvu que celle-ci soit suffisamment petite. Nous obtiendrons, en remplaçant dans cette formule δp par 10334, et les autres lettres par leurs valeurs,

$$-\delta\tau = -\frac{273\,(0,001 - 0,917)\,10334}{427 \times 80} = 0,007475,$$

nombre presque identique à celui qui a été fourni par l'expérience directe.

M. Mousson (¹) s'est proposé, non de faire des mesures ab-

(¹) Mousson, *Annales de Poggendorff*, t. CV; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 252.

solues, comme M. Thomson, mais de montrer par l'expérience que le point de fusion de la glace peut être abaissé jusqu'à — 20° sous une pression suffisante. Il fit congeler de l'eau dans un tube d'acier au fond duquel il avait placé une pointe de cuivre qui se trouva ainsi incrustée sous la glace. Le tube fut alors fermé à sa partie supérieure par une pièce taraudée faisant l'office de piston, puis renversé, de façon que la pointe était sur le cylindre de glace; le tout fut entouré d'un mélange réfrigérant qui abaissa la température jusqu'à — 20°. On enfonça ensuite le piston d'environ 9^{mm}, ce qui, d'après M. Mousson, devait porter la pression intérieure à $13\,000^{atm}$. Or, quand on ouvrit l'appareil, maintenu toujours à — 20°, on trouva que la pointe avait traversé la glace et se trouvait incrustée à sa base; il y avait donc eu liquéfaction pendant la pression.

Fig. 49.

On a vu que la glace diminue brusquement de volume lorsqu'elle se liquéfie, tandis que le blanc de baleine et la paraffine éprouvent au contraire une dilatation subite quand ils se fondent. M. Bunsen (1) chercha si, conformément à la formule de Thomson, ces propriétés inverses déterminent un changement inverse dans les températures de fusion sous diverses pressions. Il enferma du blanc de baleine ou de la paraffine dans la petite branche CD d'un siphon fermé (*fig.* 49); il remplit de mercure l'espace DEB, qui offre une large dilatation E, et il laissa au sommet un tube capillaire AB plein d'air et destiné à servir de manomètre. Quand on chauffait le réservoir E, le mercure se dilatait et faisait augmenter la pression intérieure, que l'on mesurait par la diminution du volume de l'air AB. On chauffait alors la paraffine CD, et l'on mesurait sous des pressions croissantes la température de sa fusion; on trouva qu'elle augmentait.

(1) Bunsen, *Annales de Poggendorff*, t. LXXXI, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 83.

Voici les résultats trouvés par M. Bunsen :

Points de fusion.

Pression.	Blanc de baleine.	Pression.	Paraffine.
atm	°	atm	°
1	47,7	1	46,3
29	48,3	85	48,9
96	49,7	100	49,9
156	50,9		

Ces résultats sont bien dans le sens prévu par la théorie.

M. Hopkins [1] a obtenu des résultats analogues en observant la fusion du blanc de baleine, de la cire, de la stéarine, du soufre, comprimés dans un cylindre métallique, le moment de la fusion étant indiqué par la chute d'une balle de fer.

Voici les nombres de M. Hopkins :

Points de fusion.

Pression.	Blanc de baleine.	Cire.	Stéarine.	Soufre.
atm	°	°	°	°
1	51	64,5	72,5	107,0
519	60	74,6	73,6	135,2
792	80,2	80,2	79,2	140,5

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA VALEUR DE LA CHALEUR LATENTE. — Considérons un corps surfondu dont le point de solidification normal est à τ, et faisons-lui subir le cycle d'opérations suivant :

1° On le liquéfie à la température τ; 2° on le refroidit jusqu'à la température τ'; 3° on l'oblige à se solidifier à la température τ'; 4° enfin on l'échauffe à l'état solide jusqu'à τ.

Le corps ayant ainsi parcouru un cycle fermé, il n'y a eu en définitive ni travail externe, ni travail interne effectué. On a donc, d'après l'équation (4),

$$\int_{\tau'}^{\tau}\left(\frac{dL}{d\tau}+C-C'\right)d\tau=0$$

(1) HOPKINS, *Dingler's Polytechnische Journal*, t. CXXXIV, p. 314.

ou

$$L_{\tau} - L_{\tau'} = \int_{\tau'}^{\tau} (C' - C)\, d\tau. \tag{7}$$

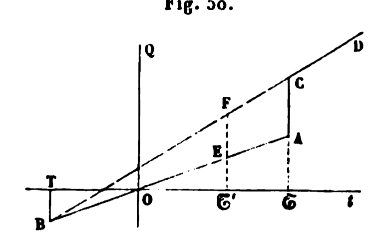
En général, la chaleur spécifique C′ à l'état liquide est plus grande que C; par suite, l'intégrale contenue dans le second membre est toujours positive : la chaleur latente décroît quand la température s'abaisse.

LOI EMPIRIQUE DE PERSON [1]. — En attribuant à C et C′ des valeurs constantes, égales à celles que possèdent ces coefficients dans le voisinage du point normal de fusion, M. Person, qui avait obtenu, par des raisonnements peu rigoureux, il est vrai, une formule analogue à la formule (7), avait cru pouvoir admettre que, pour tous les corps, la chaleur latente de fusion deviendrait nulle à — 160°.

Il se servit ensuite de cette loi empirique pour évaluer la chaleur latente normale de corps pour lesquels l'observation directe était impossible (*voir* le tableau de la p. 194*). Mais, de son propre aveu, cette méthode conduit à des résultats inexacts quand on l'applique aux métaux ordinaires.

Pour ces derniers corps et pour tous ceux qui, comme le potassium, passent par l'état pâteux, la constance de la chaleur spécifique, dans le voisinage du point de fusion, ne peut plus être admise, et la loi de l'absorption de la chaleur, qui serait repré-

Fig. 50.



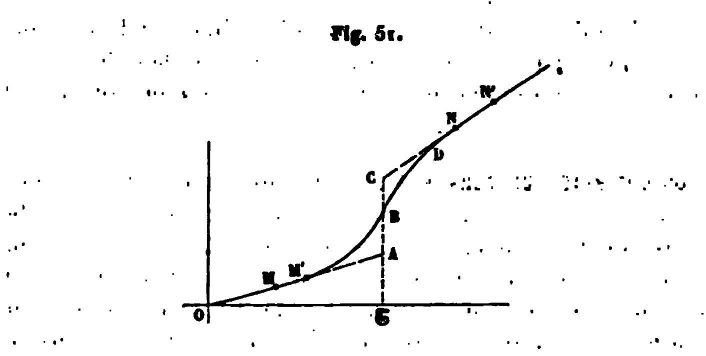
sentée, dans l'hypothèse de Person, par la ligne brisée OACD (*fig.* 50), dont la portion OA se rapporte à l'état solide, la por-

---

(1) PERSON, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 265.

tion CD à l'état liquide, enfin AC au changement d'état, correspond, dans le cas qui nous occupe, à une courbe continue OBDN (*fig.* 51); l'absorption de la chaleur latente se fait

Fig. 51.



en quelque sorte peu à peu, et il y a continuité de l'état solide à l'état liquide.

CHAPITRE VIII.

ÉVAPORATION. — ÉBULLITION.

Évaporation dans une atmosphère illimitée.
Évaporation des liquides surchauffés. — Phénomènes produits dans les vases très-chauds.
Évaporation au sein d'une masse liquide. — Ébullition des liquides. — Ébullition sous des pressions faibles. — Phénomènes présentés par les geysers. — Retard de l'ébullition. — Effet de l'air dissous. — Température de l'ébullition. — Ébullition des dissolutions salines. — Ébullition des mélanges liquides.

Le passage de l'état solide à l'état liquide s'accomplit, pour chaque corps, à une température caractéristique, ou du moins les variations de la pression extérieure n'exercent sur ce phénomène qu'une influence très-faible. Il n'en est pas de même pour le passage de l'état liquide à l'état gazeux. Nous avons vu précédemment que, dans le vide, la vaporisation des liquides est immédiate quelle que soit la température, et se limite seulement lorsque la vapeur émise par le liquide a atteint une certaine pression, qu'on nomme sa *force élastique maximum* à cette température. Dans une atmosphère gazeuse, les liquides s'évaporent aussi à toute température, mais avec plus de lenteur, bien que la force élastique maximum de la vapeur soit la même que dans le vide. N'ayant pu séparer l'étude de la dilatation des vapeurs de celle de la dilatation des gaz (*voir* Ire Partie, Ch. VIII et IX), nous avons acquis déjà ces notions élémentaires, qu'il s'agit maintenant de compléter et de rattacher à la Théorie mécanique de la chaleur. Nous allons d'abord étudier avec détail les diverses circonstances que peut présenter le phénomène de l'évaporation.

ÉVAPORATION DANS UNE ATMOSPHÈRE ILLIMITÉE. — L'évaporation des liquides s'effectue exclusivement par leur surface libre. La vapeur formée est un fluide élastique qui se diffuse dans l'atmosphère ambiante, et de deux choses l'une : ou bien cette atmosphère est limitée, et alors l'évaporation s'arrête dès que la vapeur a atteint sa force élastique maximum; ou bien elle est illimitée, et alors l'évaporation est un phénomène continu dont il y a lieu d'étudier les circonstances particulières.

Supposons d'abord que l'atmosphère illimitée, contiguë à la surface libre du liquide, soit en repos. A mesure qu'une nouvelle quantité de vapeur se produit et pénètre dans la couche d'air la plus voisine, cette couche cède une partie de la vapeur qu'elle contenait déjà à la couche immédiatement supérieure, celle-ci à une autre, et ainsi de suite; le phénomène est bientôt soumis à un régime uniforme, tel que chaque couche cède à chaque instant autant de vapeur qu'elle en reçoit.

La vitesse constante de cette évaporation dépend d'une multitude de circonstances, à savoir : 1° de la quantité de vapeur uniformément répandue dans l'atmosphère ambiante ou, ce qui revient au même, de sa force élastique f; 2° de la force élastique H de cet air; 3° de la température du liquide qui s'évapore; 4° de la température de l'air ambiant; 5° de la surface offerte à l'évaporation. Il est évident que les lois générales du phénomène ne peuvent être que très-compliquées, et que, pour arriver à les connaître, il faut se placer d'abord dans les cas les plus simples qui peuvent s'offrir à l'expérimentation.

C'est ce que fit Dalton [1]. Le liquide qu'il étudiait était placé dans un vase plat, de surface assez large pour qu'on pût la considérer théoriquement comme à peu près indéfinie. Quand cette condition est réalisée, il est évident que le poids de vapeur formé par minute doit être proportionnel à la surface S offerte à l'évaporation, et c'est ce que Dalton put constater en faisant varier la section des vases et en déterminant la quantité dont leur poids avait varié, par suite de l'évaporation, au bout d'une même durée.

La formation de la vapeur est accompagnée d'une absorption

---

(1) DALTON, *Annales de Gilbert*, t. XV.

de chaleur latente; par suite, un liquide qui s'évapore à l'air, et auquel on ne fournit pas de chaleur de l'extérieur, se refroidit au-dessous de la température ambiante. Dalton opérait en général à des températures assez basses pour que cet abaissement de température fût négligeable, et alors on pouvait considérer l'air et le liquide comme étant à la même température t; à cette température correspond une force élastique maximum F, et l'on sait que, si la force élastique f de la vapeur contenue dans l'atmosphère ambiante est égale à F, il n'y a pas d'évaporation. Le poids P de liquide évaporé par seconde est donc une fonction de la différence $F - f$, qui s'annule pour $F - f = 0$. Dans des limites suffisamment étroites P sera proportionnel à cette différence, et c'est ce qui eut lieu dans toutes les expériences de Dalton.

Enfin, puisque l'évaporation se fait, dans le vide, avec une excessive rapidité, et qu'elle est plus lente dans l'air, le poids P est une fonction de la pression H de l'air, variant en sens inverse de cette quantité. Dalton a trouvé qu'elle varie en raison inverse de H. Désignant par B une constante, qui peut *a priori* dépendre à la fois de la nature du liquide et de celle du gaz qui forme atmosphère, on peut résumer les diverses lois expérimentales de Dalton par la formule

$$(1) \qquad P = \frac{BS}{H}(F - f).$$

Ajoutons que Dalton, ayant opéré sur l'eau et sur l'alcool, trouva pour B la même valeur; c'est-à-dire que, dans l'air sec par exemple ($f = 0$), la vitesse de l'évaporation de l'eau et de l'alcool à température égale était proportionnelle à la force élastique maximum du liquide considéré. En admettant cette loi, on voit que les liquides les plus aisément évaporables sont ceux qui ont le point d'ébullition le plus bas. Par exemple, le mercure, qui bout à 350°, ne s'évapore que très-lentement, et l'on n'a pu constater directement l'évaporation de l'acide sulfurique, dont le point d'ébullition est à 325°.

Dalton avait opéré entre zéro et la température d'ébullition normale des liquides qu'il employait; et, bien que, pour des températures voisines de celle de l'ébullition, la température

du liquide soit certainement différente de celle de l'atmosphère ambiante, il a trouvé que la formule (1) continuait à s'appliquer. Il est évident toutefois que, si l'on s'écarte par trop des conditions théoriques, les lois de Dalton doivent cesser d'être exactes. Ainsi ce physicien a constaté que, dans l'air agité, l'évaporation est plus rapide que dans l'air sec : il lui suffit de placer un vase plein d'eau, tantôt dans une chambre fermée, tantôt sous le manteau d'une cheminée où se produisait un tirage qu'on augmentait encore en ouvrant les fenêtres. Ce résultat est facile à interpréter ; car, la couche d'air en contact immédiat avec le liquide étant fréquemment renouvelée, il s'opère, en outre de la diffusion, un transport mécanique de la vapeur, et celle-ci doit être fournie par le liquide en plus grande abondance. Cependant, malgré la différence des conditions, Dalton a trouvé que la formule (1) s'applique au cas de l'atmosphère agitée, en y remplaçant le coefficient fixe B par un coefficient B', qui augmente, avec la rapidité du courant d'air, suivant une loi inconnue.

Quand on rétrécit par trop la surface S d'évaporation, la formule (1) n'est plus applicable. M. Gernez [1] d'une part, M. Stefan [2] de l'autre, ayant étudié l'évaporation des liquides dans des tubes étroits, sont arrivés, relativement à l'influence du diamètre, à des lois différentes, ce qui tient probablement à la différence des conditions dans lesquelles ils ont opéré.

ÉVAPORATION DES LIQUIDES SURCHAUFFÉS. — Quand on chauffe un liquide volatil à une température élevée, en prenant toutes les précautions nécessaires pour l'empêcher de bouillir, l'évaporation est extrêmement rapide; et, dans ce cas, le froid produit est suffisant pour maintenir le liquide à une température notablement inférieure à celle du bain-marie, dans lequel on chauffe le tube qui le contient. Ainsi, d'après M. Gernez [3], dans un tube de 14^{mm} de diamètre, chauffé à 80°, la température du sulfure de carbone n'a pas dépassé 72°.

---

(1) GERNEZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV ; 1876.
(2) STEFAN, *Philosophical Magazine*, décembre 1873.
(3) GERNEZ, *Journal de Physique théorique et appliquée*, t. III, p. 241.

Quant aux vitesses d'évaporation, on peut les mesurer en ·açant sur le tube où est contenu le liquide deux traits de ɜpère α et β, et en déterminant le temps que met le liquide à aisser de α en β. Ces vitesses suivent encore la loi de Dalton ısqu'à des températures supérieures d'au moins 30° à la température normale d'ébullition, c'est-à-dire que la vitesse d'évaporation demeure toujours proportionnelle à l'excès F — H de ı force élastique maximum F de vapeur, sur la pression H, gale à la pression atmosphérique, qu'exerce à la surface du quide la vapeur qui remplit le tube.

A des températures plus hautes, les vitesses d'évaporation roissent moins vite que ne l'indiquerait la loi; mais il faut emarquer que nous sommes bien loin des conditions théoiques, et que de nombreuses causes perturbatrices interiennent ici pour masquer la loi du phénomène.

Phénomènes produits dans les vases très-chauds. — Quand n chauffe une capsule métallique jusqu'à une température rès-élevée et qu'on y projette quelques gouttes d'eau avec une ipette, elles n'entrent point en bullition; on les voit se réuir en un globule qui est sphéique s'il y a peu d'eau, et qui st de plus en plus aplati quand ı en met davantage. L'aspect la forme de cette eau rapellent ceux du mercure ou des uides placés dans des vases ı'ils ne mouillent pas.

Fig. 52.



L'expérience se fait ordinaiment avec un éolipyle BB ig. 52). On l'échauffe au oyen d'une lampe CE et il ojette par le tube BD un jet vapeur d'alcool qui s'enmme et qui est capable d'échauffer jusqu'au rouge la caple A que l'on place au-dessus.

Toutes les substances connues se comportent comme l'eau,

quelle que soit leur volatilité. L'acide sulfureux et l'acide carbonique liquides persistent eux-mêmes, sans bouillir, au milieu de creusets qu'on peut porter au rouge blanc. Mais, s'il n'y a pas d'ébullition, il y a toujours une évaporation, comme on peut s'en convaincre en remarquant que, dans ces conditions, les acides sulfurique et azotique répandent des fumées blanches et l'iode des vapeurs violettes, que l'alcool et l'éther se maintiennent entourés de flammes, et que le globule du liquide quel qu'il soit diminue peu à peu de grosseur jusqu'à disparaître. Cependant l'évaporation est beaucoup moins active qu'on ne serait porté à le supposer d'après les expériences précédentes sur l'évaporation des liquides surchauffés. On s'en rendra compte d'après les expériences suivantes :

M. Boutigny ([1]), auquel on doit de très-nombreuses recherches sur le sujet qui nous occupe, plongea un thermomètre très-petit au sein du liquide contenu dans la capsule. Bien qu'on ne puisse savoir si ce thermomètre indique réellement la température du liquide, car il est exposé de toutes parts à des rayonnements qui doivent le suréchauffer, M. Boutigny a néanmoins constaté ce fait général, que les liquides placés dans les circonstances particulières qui nous occupent s'y trouvent toujours à une température plus basse que leur point d'ébullition.

Depuis cette époque M. Berger ([2]) a obtenu des globules d'eau de plus d'une livre ; un thermomètre qu'il promenait dans leur intérieur marquait de 96 à 98° au fond, et environ 90° au sommet des globules.

M. Boutigny a montré qu'une goutte d'eau introduite au sein d'une masse de d'acide sulfureux liquide, dans une capsule de platine chauffée au rouge, se congèle immédiatement. Faraday, remplaçant l'acide sulfureux par l'acide carbonique solide et l'eau par le mercure, congela ce métal.

Dans ces diverses expériences le liquide n'est pas en contact

---

([1]) Boutigny, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, p. 350; t. XI, p. 16; t. XXVII, p. 54, et t. XXVIII, p. 178. *Voir* aussi *Nouvelle branche de Physique*, ou *Études sur les corps à l'état sphéroïdal*; Paris, 1847.

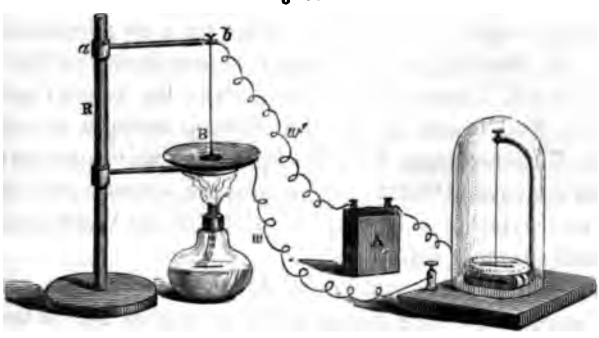
([2]) Berger, *Annales de Poggendorff*, t. CXIX, p. 594.

la paroi chaude. Il en est séparé par une couche de vapeurs peu diathermanes, et la chaleur qui les traverse suffit seunt à entretenir l'évaporation très-modérée que nous avons tatée.

s vapeurs se dégagent irrégulièrement par la face inférieure lobule, le chassent et le promènent dans tous les sens, et :s les fois qu'il a une grosseur moyenne, il demeure sensient fixe; mais il éprouve des mouvements vibratoires qui gent périodiquement sa forme, et l'œil qui saisit seule- l'enveloppe des contours successifs lui attribue la figure polygone étoilé.

ggendorff a constaté directement l'intervalle qui sépare le le du solide incandescent par une expérience de cours élégante (*fig.* 53). Le courant d'une pile A de plusieurs élé-

Fig. 53.



s, dont l'un des pôles est en relation par la tige B*b* avec le e du globule (formé d'un liquide conducteur, l'eau ordinaire xemple), tandis que l'autre pôle est rattaché à la capsule e fil *w*, n'est pas transmis à travers la couche de vapeur raise conductrice. On peut s'en convaincre en interposant le circuit soit un galvanomètre, soit une sonnerie élec- e. Le courant ne commence à passer que quand on laisse dir la capsule à une température assez basse pour que le le puisse la toucher.

peut aussi constater l'existence de l'espace vide entre plaque métallique chauffée au rouge et une goutte de

liquide, en plaçant l'œil au niveau de la plaque, et regardant, par-dessous la goutte, la lumière émise par un objet brillant, tel qu'une fenêtre éclairée ou une flamme. On peut aussi répéter les expériences de M. Boutigny dans une capsule percée ou sur une toile métallique, sans que le liquide passe au travers. Enfin on peut en quelque sorte retourner les expériences qui précèdent de la manière suivante, indiquée aussi par M. Boutigny. Après avoir échauffé jusqu'au rouge une masse de cuivre suspendue à un fil métallique, on la plonge subitement dans un vase de verre contenant de l'eau à 99° environ. Il n'y a point d'ébullition, et l'on voit distinctement une enveloppe gazeuse entre le métal et le liquide : cet état de choses persiste tant que la sphère n'est pas refroidie jusqu'à 140°; mais, aussitôt qu'elle arrive à ce point, le contact se rétablit et l'ébullition se fait tout à coup avec une explosion si vive que le vase est souvent brisé.

Il reste à expliquer pourquoi les liquides ne mouillent pas les parois chaudes. Nous avons affaire ici à un phénomène capillaire. M. Wolf ([1]) a montré que si la température s'élève progressivement, l'ascension de l'eau dans les tubes capillaires diminue, d'où il suit qu'elle doit devenir nulle et se changer ensuite en dépression. Par conséquent, le ménisque terminal, d'abord concave, devient ensuite convexe, comme pour le mercure, et les liquides cessent de mouiller les vases quand ils sont suffisamment échauffés.

Nous avons maintenant la clef de ces phénomènes, et le lecteur s'expliquera sans peine les expériences suivantes, que nous nous bornons à signaler.

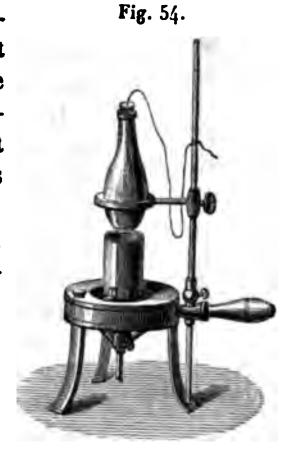
Après avoir mouillé sa main avec de l'éther, on peut la plonger dans du plomb fondu et n'éprouver qu'une sensation de froid. On peut même, sans courir aucun danger de plus, passer le doigt à travers un jet de fonte de fer ou le tremper dans un bain d'argent en fusion, pourvu qu'on l'ait préservé en le mouillant avec de l'acide sulfureux, et à la condition de ne pas prolonger l'immersion au delà du temps nécessaire pour l'évaporation de ce liquide.

Quand une chaudière à vapeur a été alimentée pendant

([1]) WOLF, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX, p. 230.

ngtemps avec de l'eau ordinaire ou de l'eau de mer, et qu'il est déposé à l'intérieur une couche terreuse épaisse et peu nductrice de la chaleur, les parois métalliques doivent être auffées presque jusqu'au rouge pour que la vapeur puisse former, et si le dépôt vient à se briser, l'eau se trouve en ntact avec du fer surchauffé. Alors les phénomènes que us venons d'étudier se produisent, quantité de vapeur produite dimi- e; mais un danger d'explosion est minent; car, lorsque la chaudière refroidira jusqu'à 140°, une ébul- n instantanée se développera, et c une telle énergie que les issues sûreté deviendront insuffisantes. ur montrer cet effet, autant qu'on t le faire par une expérience inof- sive, M. Boutigny a fait construire e petite chaudière qu'on chauffe par lampe (*fig.* 54). Quand elle est vée vers 300 ou 400°, on y verse l'eau qui n'y bout pas, on la ferme c un bouchon qu'on appuie forte- nt et on laisse refroidir. A 140°, l'ébullition développe in- tanément une grande masse de vapeur, et le bouchon est jeté.

Fig. 54.



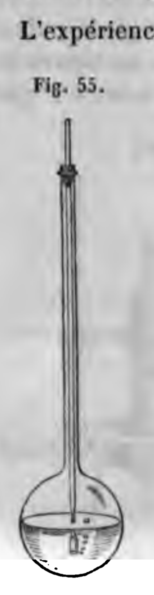
ÉBULLITION.

APORATION AU SEIN D'UNE MASSE LIQUIDE. — Introduisons au d'une masse liquide une bulle d'air dont le volume est V, la pression P à laquelle elle se trouve soumise. L'évapo- n du liquide s'effectuera par toute la surface de cette bulle , jusqu'à ce que la vapeur ait atteint à son intérieur la force ique maximum F, correspondant à la température de l'ex- nce. La bulle aura alors, sous la pression P à laquelle elle ure soumise, un volume V' déterminé par la relation

$$PV = (P - F)V',$$

fournie par la loi du mélange des gaz et des vapeurs.
lume aura augmenté dans le rapport $\frac{P}{P-F}$.

L'expérience peut être exécutée facilement en intr
au milieu d'une masse d'eau échau
cloche graduée contenant un volum
de gaz. Si l'on fait croître la tempér
par suite la force élastique F, le vo
augmente indéfiniment. Pour P = F, il
drait infini.


Fig. 55.

Dans ce dernier cas l'expérience
qu'une série de bulles se dégage de
de la cloche, et ce dégagement persi
longtemps que l'on maintient la tem
constante et pour si petite que soit la
d'air introduite. La *fig.* 55 représen
expérience sous la forme que lui a
M. Gernez [1] : une bulle d'air de 1
ainsi entretenir pendant vingt-quatre
le dégagement de vapeur, et produi
de 500 000 bulles de 5^{mm} de diamètre.

ÉBULLITION DES LIQUIDES. — Le phénomène d'ébullitio
cielle que nous venons d'étudier se produit spontaném
le cas où l'on chauffe un liquide dans un vase dont le
n'ont pas été absolument débarrassées de toute trace
par les procédés que nous indiquerons plus loin. On
donc que le liquide commence à bouillir à une temp
fixe, qui est celle pour laquelle la force élastique maxi
de la vapeur est égale à la pression H de l'atmosphèr
l'eau par exemple, cette température est de 100°, sous
sion de 760^{mm}.

On remarque que les bulles de vapeur se forment en
points du vase, toujours les mêmes, et qu'elles grossiss
s'élevant à travers la masse du liquide, comme cela d
d'après la théorie que nous avons développée dans l

(1) GERNEZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 33

phe précédent. Chaque point du vase où préexistait une bulle ir devient alors, au sein du liquide, un centre d'évapora-n absolument comparable à la cloche de l'expérience de Gernez.

Non-seulement l'ébullition commence à se produire à une npérature fixe, mais, pendant qu'elle se continue, la tempé-ure demeure constante. En effet, l'activité de l'évaporation nt chaque bulle est le siége est réglée par la quantité de aleur reçue du foyer, de telle sorte que le liquide perde à aque instant, par son évaporation, une quantité de chaleur actement égale à celle qu'il reçoit. Nous trouvons ainsi pour bullition les deux lois suivantes :

1° *Sous une pression constante* H, *l'ébullition commence e produire à une température telle que la force élastique ximum* F *de la vapeur soit égale à la pression* H *sup-rtée par le liquide.*

2° *Tant que la pression ne change pas, la température bullition demeure invariable.*

Ces lois sont identiques à celles que nous a présentées le énomène de la fusion.

Tableau de quelques points d'ébullition.

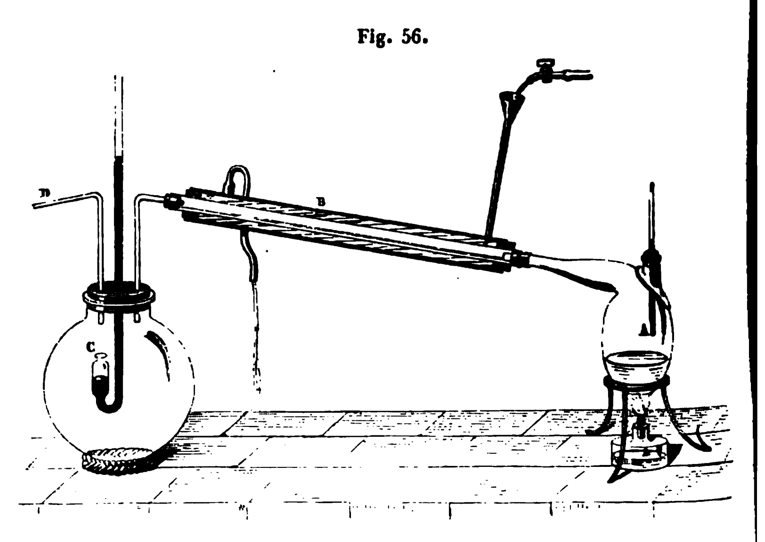
toxyde d'azote	—87,0	Acide azotique concentré	86,0
moniaque	-34,0	Eau	100,0
de sulfureux	—10,0	Essence de térébenthine	157,0
er chlorhydrique	+11,0	Éther oxalique	184,0
er hypoazoteux	21,0	Phosphore	290,0
de sulfurique anhydre	25,0	Huile de lin	316,0
fure de carbone	48,0	Acide sulfurique	325,0
tone	56,0	Mercure	350,0
er formique	56,0	Soufre	440,0
ol	79,7	Cadmium	860,0
er cyanhydrique	82,0	Zinc	1040,0

BULLITION SOUS DES PRESSIONS FAIBLES. — D'après l'explication écédente du phénomène de l'ébullition, la température à uelle elle se produit doit monter ou baisser suivant que la

pression augmente ou diminue (¹). On le démontre comme il suit :

Une cornue tubulée (*fig.* 56), contenant de l'eau et munie d'un thermomètre A, est mise en communication par son col, d'abord avec un tube entouré d'un réfrigérant B, ensuite avec un ballon dans lequel plonge la cuvette d'un baromètre C. Un tube D, que l'on met en rapport avec la machine pneumatique, permet de faire un vide partiel dans l'appareil. Quand on

Fig. 56.



chauffe la cornue, l'ébullition se fait à une température que l'on mesure par le thermomètre A, sous une pression qui est donnée par le baromètre C et qui demeure constante, puisque la vapeur se condense dans le tube B. On remarque alors que l'eau bout :

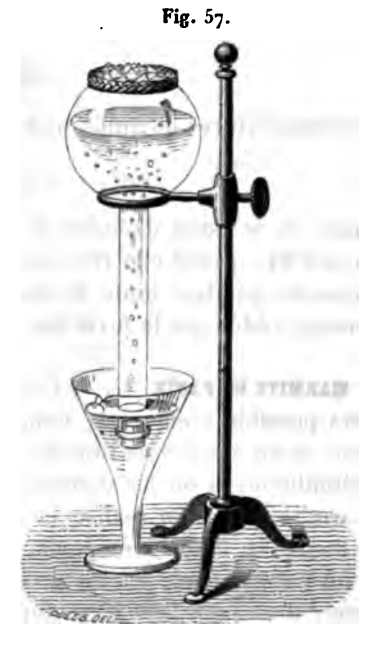
Aux températures.	0°,	10°,	20°,	50°,	60°,	100°.
Sous les pressions.	$5^{mm},0$	$9^{mm},4$	$17^{mm},3$,	$53^{mm},0$	$144^{mm},0$	760^{mm}.

(¹) La première observation de l'abaissement de la température d'ébullition avec la pression paraît due à Papin, inventeur du marteau d'eau (*Nouvelles expériences du vide*, Paris, 1674); il montra que, dans cet appareil, l'ébullition de l'eau se produit à très-basse température.

ı voit donc que l'eau peut bouillir à toutes les températures mprises entre zéro et 100°; et en répétant la même expé- nce avec d'autres liquides, on trouve en général : 1° que le int d'ébullition change avec la pression; 2° que, sous une ession déterminée et constante, il est fixe; 3° que la tempé- ture demeure invariable pendant tout le temps que l'ébulli- n dure. On en conclut que l'ébullition est accompagnée ıne absorption de chaleur latente.

On démontre dans les cours cette variation du point d'ébulli- n par une expérience beau- up plus simple due à Fran- n (¹). On fait bouillir de l'eau ns un ballon à long col assez ıgtemps et assez rapidement ur que les vapeurs puissent layer l'air que contient l'ap- reil; puis, après l'avoir bou- é, on le retourne dans un se plein d'eau (*fig.* 57). De te façon, l'air ne pourra int rentrer; l'eau sera con- ıue dans un vase où elle ne bira d'autre pression que le de la vapeur qui lui est perposée; elle cessera de ıillir et, peu à peu, elle se roidira jusqu'à la tempéra- e ambiante. Si, pendant ce roidissement, on vient à cer des fragments de glace le sommet du ballon, on condensera la vapeur, on di- ıuera la pression et l'on verra l'ébullition se reproduire à ɔute température. On peut aussi, suivant l'indication de

Fig. 57.



(¹) Franklin, *Lettres philosophiques*, LXᵉ lettre : cité par de Saussure, *Essai sur grométrie*, Ess. III, § 186. Franklin échauffait à la main l'une des boules appareil formé d'un tube muni d'une boule à chaque bout et contenant ıélange d'eau et d'alcool : une vive ébullition se manifestait alors dans e boule.

M. Gernez [1], boucher le ballon, dont on aura chassé l'air par une ébullition prolongée, à l'aide d'un bouchon maintenant une petite cloche semblable à celle de la *fig.* 55. Les bulles de vapeur continuent à s'échapper de la petite cloche jusqu'à une température voisine de la température ordinaire.

ÉBULLITION SOUS DES PRESSIONS ÉLEVÉES. — On peut démontrer, avec un appareil analogue à celui de la *fig.* 56, que le point d'ébullition monte en même temps que la pression, en comprimant l'air intérieur par le tube D au lieu de faire le vide. On trouve alors que si les pressions sont égales à

$$760^{mm}, \quad 1140^{mm}, \quad 1520^{mm},$$

les températures d'ébullition deviennent

$$100^{\circ}, \quad 111^{\circ},2, \quad 121^{\circ},4;$$

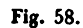
mais, si le point d'ébullition s'élève avec la pression, il demeure fixe quand elle reste constante; la température est stationnaire pendant toute la durée de l'ébullition, et toute la chaleur cédée par le foyer est absorbée par la vaporisation.

MARMITE DE PAPIN [2]. — Comme conséquence de ces faits, il sera possible d'élever la température de l'eau au-dessus de 100°, et en général de tous les liquides au-dessus de leur point d'ébullition, si on les enferme dans des vases résistants. La marmite de Papin réalise ce résultat. Elle se compose d'un cylindre en laiton très-épais, fermé par un couvercle maintenu par une forte vis de pression (*fig.* 58). Ce couvercle est percé d'un petit trou A par où la vapeur pourrait s'échapper si un levier de sûreté CB chargé d'un poids P ne fermait son orifice. Quand on chauffe l'eau, la vapeur se forme peu à peu, et, remplissant la chaudière, elle y exerce une pression qui augmente progressivement jusqu'à faire équilibre à l'effort exercé par le levier de sûreté. A partir de ce moment, la pression n'aug-

(1) Gernez, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 371.

(2) Papin, *A new digestor*, London, 1681 et 1687. *La manière d'amollir les os*, Amsterdam, 1681 et 1685

mente plus; chaque fois qu'elle tend à s'élever, la vapeur soulève la soupape et s'échappe ; chaque fois qu'elle diminue, l'orifice se ferme. Alors l'ébullition se fait régulièrement à une température constante et d'autant plus haute que le levier est plus chargé; quand on enlève brusquement cette soupape, un jet de vapeur s'échappe bruyamment dans l'air, et l'on observe à ce moment deux phénomènes sur lesquels il faut insister.


Fig. 58.



Le premier, c'est qu'on peut impunément plonger la main dans le jet que l'on trouve d'abord à une température très-basse, mais qui s'échauffe progressivement jusqu'à 100° à mesure qu'il se ralentit; le second, c'est que la température de la chaudière, qui était à l'origine à 120 ou 130°, baisse très-rapidement jusqu'à 100°. Ces deux faits nous montrent que la vapeur en se formant et en se dilatant absorbe de la chaleur latente, puisqu'elle se refroidit en s'échappant et qu'elle refroidit également la chaudière.

PHÉNOMÈNES PRÉSENTÉS PAR LES GEYSERS. — L'expérience sui-

vante, due à M. Tyndall (¹), offre une curieuse conséquence de la variation de la température d'ébullition avec la pression. Un tube E de 2ᵐ de haut et suffisamment étroit (*fig.* 59) est

Fig. 59.



rempli d'eau chaude et surmonté d'un bassin CD. On le chauffe par le bas à l'aide d'un fourneau B. La température nécessaire pour provoquer l'ébullition en B est supérieure à 100°, puisque la pression en ce point est d'environ 1ᵃᵗᵐ,25; comme d'ailleurs

(¹) Tyndall, *La chaleur considérée comme un mode de mouvement*, 2ᵉ édit., p. 124.

la chaleur est fournie par le bas, et que le refroidissement ne peut s'opérer que par la surface libre du bassin CD, la distribution des températures dans la colonne liquide doit être décroissante de bas en haut. C'est ce qu'on pourrait aisément vérifier par l'expérience.

Dès que la température d'ébullition en B est atteinte, une bulle de vapeur se forme et soulève le liquide : l'équilibre est brusquement rompu dans toute la colonne, et la température de chaque goutte d'eau se trouve supérieure à la température d'ébullition normale à la hauteur où elle se trouve actuellement portée. Il en résulte une production de vapeur si abondante que la majeure partie du liquide du tube est projetée à l'extérieur, et forme un jet d'eau bouillante qui retombe dans le bassin. L'eau plus froide de celui-ci rentre dans le tube, et l'ébullition cesse brusquement pour recommencer peu de temps après, entraînant une éruption nouvelle.

Cette expérience a été imaginée à l'imitation des phénomènes qui se produisent réellement à l'intérieur des geysers de l'Islande. M. Bunsen [1] a étudié ces singuliers puits naturels avec le plus grand soin, et a eu l'heureuse fortune de pouvoir opérer, peu de temps avant une éruption, un sondage thermométrique sur lequel il a établi sa théorie des geysers. Ce sondage avait montré dans la distribution des températures un accident local, celui d'un maximum relatif de température en un certain point plus voisin du fond du puits naturel du geyser que de sa surface. Voulant reproduire jusqu'aux moindres détails, dans sa démonstration expérimentale, M. Tyndall a cru devoir ajouter à son appareil le fourneau M, destiné à imiter le maximum de température accidentel.

RETARD DE L'ÉBULLITION. — La théorie de l'ébullition que nous avons indiquée a été proposée pour la première fois par de Luc [2], et établie définitivement par les expériences de

---

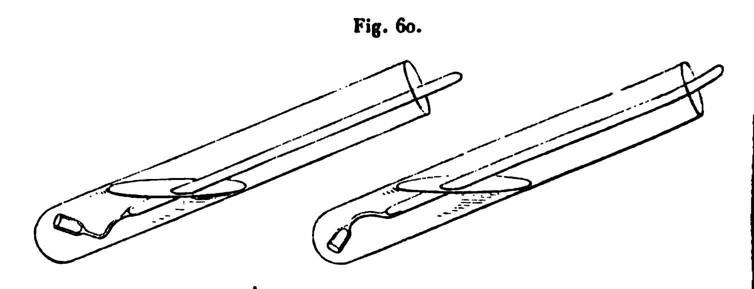
(1) BUNSEN (*voir* TYNDALL, *La chaleur*, 2e édit., p. 122); *Annales de Poggendorff*, t. LXXII, p. 159; 1847. (Extrait d'une relation de son voyage en Islande en 1846).

(2) DE LUC, *Recherches sur les modifications de l'atmosphère*, 2e édit., t. IV, p. 209.

M. Gernez ([1]). Pour expliquer la formation des bulles de vapeur, cette théorie fait intervenir la présence d'une bulle d'air dans laquelle s'effectue l'évaporation. Voici comment M. Gernez a démontré la nécessité de la présence de cette bulle.

A l'aide d'une cloche inclinée, bien purgée d'air (*fig.* 60), il saisit au passage une bulle de vapeur. Celle-ci va se loger à la partie supérieure de la cloche, et devient aussitôt un centre d'évaporation et le point de départ d'un nombre indéfini de

Fig. 60.



bulles. Si l'on cesse de chauffer, l'ébullition ne tarde pas à s'arrêter et l'on constate, au sommet de la cloche, la présence d'une très-petite bulle d'air.

On conçoit d'après cela que, si l'on prend les précautions les plus minutieuses pour éviter la présence de bulles d'air au sein du liquide que l'on chauffe, l'ébullition cessera de se produire à la température dite *normale*.

Les retards de l'ébullition constituent un phénomène connu depuis longtemps des physiciens. Tandis que l'eau bout, en général, à 100° dans un vase métallique, elle n'entre jamais en ébullition à cette température dans un vase de verre. Par exemple Marcet ([2]) a obtenu l'ébullition de l'eau à 105°, en rinçant à l'acide sulfurique le ballon de verre qui servait à ses expériences. D'autres physiciens ont observé un retard de l'ébullition bien plus considérable. Nous citerons plus particuliè-

([1]) GERNEZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 335.

([2]) MARCET, *Sur quelques circonstances qui influent sur la température du point d'ébullition des liquides* (*Bibliothèque universelle*, t. XXXVIII, p. 388; 1842).

ent les expériences classiques de Donny ([1]) et de M. Du-
• ([2]).

[. Donny, de Gand, introduit de l'eau dans un tube analogue marteau d'eau (*fig.* 61) et dont les parois intérieures sont ıen décapées par un lavage à l'acide sulfurique. En faisant bouillir l'eau pendant longtemps, on la purge de gaz et l'on chasse l'air par l'extrémité B, que l'on ferme ensuite à la lampe d'émailleur. L'extrémité A est alors chauffée dans un bain de glycérine, et la température s'élève jusqu'à 137°, sans qu'on observe autre chose qu'une évaporation active, sans ébullition. Mais à 137° il y a rupture brusque de la colonne liquide; une partie est projetée dans les boules B, et l'explosion peut briser le tube.

Fig. 61.



Ces phénomènes prouvent que les bulles de vapeur qui produisent l'ébullition ne se forment qu'à une température très-élevée au contact d'un verre bien décapé. De Luc ([3]) était autrefois parvenu à surchauffer de l'eau au sein d'une masse d'huile, à la température de 140°, sans produire l'ébullition. M. L. Dufour a réalisé, d'une manière plus complète, une expérience identique en principe à celle de de Luc. Un mélange d'huile de lin, de densité 0,93, et d'essence de girofle, de densité 1,05, en proportions telles que la densité moyenne soit celle de l'eau vers 100°, est chauffé uniformément par une gaîne d'air chaud, jusqu'à 120°. Alors on y laisse tomber une goutte d'eau qui, étant plus lourde parce qu'elle est froide, va au fond, où elle se réduit en vapeur et en gouttelettes qui remontent dans le bain d'huile. Or on trouve qu'elles s'y maintiennent en équilibre à l'état liquide et sans bouillir à des températures qu'on peut élever progressivement jusqu'à 178°, et peut-être même jusqu'à 200°.

([1]) DONNY, *Cohésion des liquides et leur adhérence aux corps solides* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, p. 167; 1844.

([2]) DUFOUR, *Recherches sur l'ébullition des liquides* (*Archives des Sciences physiques et naturelles*, t. XII, p. 210; 1861).

([3]) DE LUC, *Introduction à la Physique terrestre*, p. 93; Paris, 1803.

On sait que la température d'ébullition d'un liquide s'abaisse quand sa pression diminue. Or M. Dufour a pu abaisser la pression jusqu'à 150mm dans un vase contenant de l'eau acidulée chauffée à 75°. Sous cette pression la température d'ébullition de ce liquide est de 60°; c'est donc comme si l'on avait surélevé de 60 à 75°, sans déterminer l'ébullition, la température d'un liquide bouillant à 60° dans les circonstances de l'expérience. Ce qui nous reste à dire ajoute un intérêt de plus à l'expérience: c'est qu'en dégageant subitement des gaz au sein de l'eau, par un courant électrique qui passe entre deux pointes de platine, on détermine tout à coup l'ébullition du liquide.

Pour réaliser facilement des expériences de surchauffe, M. Gernez recommande le procédé suivant : « On prend un tube cylindrique fermé, et on le laisse séjourner pendant vingt-quatre heures dans une lessive de potasse; on laisse égoutter, puis on fait passer par aspiration de l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que toute la potasse adhérente ait été entraînée, ce qui arrive après quinze ou vingt lavages ; on laisse égoutter et on lave à l'alcool absolu chaud, pour faciliter la dessiccation du tube ; enfin on chauffe le tube au rouge sombre dans la flamme du gaz, et l'on s'en sert pour obtenir des tubes plus courts que l'on ferme à la lampe et que l'on conserve à l'abri des poussières atmosphériques. De plus il est nécessaire de s'assurer au préalable que le liquide ne contient pas de parcelles solides; on peut les éliminer soit en filtrant le liquide, soit en le distillant de nouveau, et en le recueillant dans des vases parfaitement nettoyés. La manière d'introduire le liquide dans les tubes n'est pas indifférente : il convient de le faire arriver par le bas au moyen d'un large entonnoir, ou, plus simplement, en le versant le long de la paroi, de manière qu'il glisse au fond sans emprisonner l'air des tubes. Enfin, il est indispensable de chauffer les tubes au bain-marie : le chauffage à feu nu présente en effet le grave inconvénient de pouvoir porter les liquides par points à une température supérieure à celle qu'ils peuvent supporter. Dans ces conditions, des liquides qui à feu nu entrent très-facilement en ébullition, tels que l'esprit-de-bois ou le sulfure de carbone, supportent sans bouillir la température de 100°, bien qu'à cette température la force élastique

-de-bois soit de $3^{atm},16$, et celle du sulfure de carbone
. »
un liquide est surchauffé, il suffit d'y introduire un
ıne forme quelconque pour que l'ébullition se mani-
ıitôt d'une manière tumultueuse. C'est en quelque
erme indispensable, remplaçant le petit corps solide
que la solidification d'un corps surfondu. M. Gernez
à l'aide d'une petite cloche inclinée, une bulle d'air
ible au sein d'une masse de liquide surchauffé. Si l'on
des yeux une bulle qui se dégage de la cloche, on la
ir d'une manière monstrueuse, à mesure qu'elle s'é-
ıtteindre jusqu'à 8000 fois son volume initial avant
à la surface libre. Chaque bulle qui se dégage est
née d'un violent soubresaut.

DES CORPS SOLIDES. — Pour provoquer l'ébullition
ıse d'un liquide surchauffé, il suffit d'y introduire
solide non purgé d'air, tel que fils de platine, limaille
e, etc. Ces corps agissent en introduisant au sein
l'air nécessaire à l'ébullition. Pour leur faire perdre
ité, il suffit, d'après M. Gernez, de les maintenir
quelque temps dans l'eau en ébullition, de laisser
. température s'abaisser jusqu'à ce que l'ébullition
de chauffer de nouveau, de manière à produire un
ımbre d'alternatives. Dans ces conditions les fils de
les corps poreux, tels que mousse de platine, char-
, perdent tout pouvoir de provoquer l'ébullition.
z a exécuté à cet égard les expériences les plus va-
vé tous les doutes. Il a ainsi mis à néant l'ancienne
une action propre des corps solides, habilement dé-
ns ces derniers temps par M. Tomlinson [1].

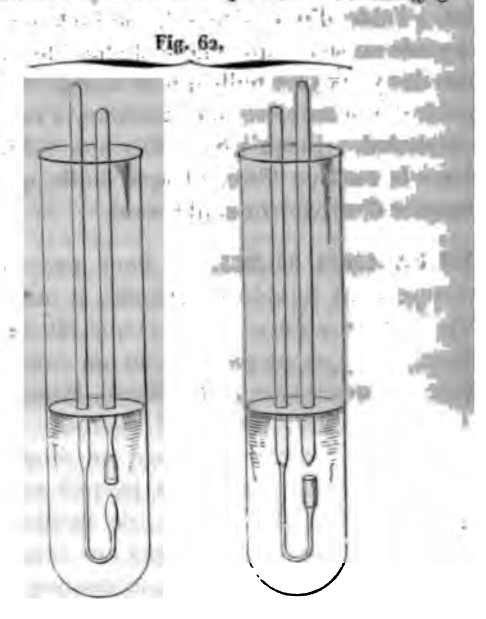
E L'AIR DISSOUS. — Pour que l'ébullition se produise,
ıésence effective de l'air *libre*. Ainsi on pourra, sans
· l'ébullition, surchauffer de l'eau contenant de l'air

ISON, *Historical Notes on some Phenomena connected with the Boi-
ds* (*Philosophical Magazine*, 4e série, t. XXXVII, p. 161); *On the For-
ıbbles of Gaz and of Vapours in Liquids* (*ibid.*, t. XXXVIII, p. 204).

dissous jusqu'à ce que la solution sursaturée dégage qu'elle contient; alors seulement le gaz devenu *libr* voque l'ébullition.

Les actions mécaniques qui peuvent faire dégager les leur solution sursaturée produisent aussi, par contre l'ébullition des liquides; mais, d'après M. Gernez, seul d'une manière indirecte. Par exemple en frottant (*fig.* 6

Fig. 62.



bâton de verre dans une petite cloche, au milieu de la liquide, on provoque le dégagement du gaz, et l'ébulliti est la conséquence immédiate.

TEMPÉRATURE DE L'ÉBULLITION. — Ainsi l'ébullition, pc à partir d'une certaine température, peut ne commence produire qu'à une température beaucoup plus élevée, n'a pu déterminer expérimentalement la limite supérieu delà de laquelle elle ne saurait être retardée ([1]).

([1]) Nous verrons par la suite (*voir* p. 247*) que cette limite a probal une existence réelle, et qu'on peut en fixer approximativement la vale

: fois l'ébullition provoquée, la température du liquide . Si l'espace offert à l'évaporation intérieure est indéfi- t grand, comme quand on projette en abondance une ière métallique dans le liquide surchauffé, l'abaissement npérature est presque subit, et l'équilibre entre la cha- ɔçue et la chaleur dépensée ne peut s'établir qu'au voisi- ɔxtrême de la température minimum d'ébullition. Il n'en s de même quand la vapeur ne peut se former qu'en un etit nombre de points; car il faut alors, pour qu'il y ait ɔre, que l'évaporation en ces points soit très-rapide, ce : peut avoir lieu qu'à une température élevée. Ainsi s'ex- : le fait connu que, dans des vases de verre nettoyés avec la température fixe d'ébullition de l'eau est en général ieure à 100°.

rapeur d'un liquide surchauffé se trouve, au-dessus du ɔ, à la pression atmosphérique. Elle se refroidit, en se ıt, jusqu'à la température minimum de l'ébullition.

à la nécessité reconnue de déterminer le point 100 des omètres en plongeant leur réservoir, non dans l'eau ınte, mais dans sa vapeur, et à une distance de plusieurs ıètres de la surface libre.

LITION DES SOLUTIONS SALINES. — D'après ce que nous s déjà (Ire Partie, p. 231) relativement à la force élastique ıum des solutions salines, celles-ci ne peuvent commen- ›ouillir qu'à une température supérieure à la température lition normale de l'eau. Les résultats suivants se rap- ıt aux expériences de Legrand (1) sur diverses solutions s, et n'ont, bien entendu, qu'une valeur toute relative.

---

(1) EGRAND, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LIX, p. 426.

Élévation de la température d'ébullition au-dessus de 100°.

ÉLÉVATION de température.	SEL MARIN.	CHLORURE de potassium.	SULFATE de soude.	CHLORURE de calcium.
1°	7,7	9,0	9,3	10,0
2	13,4	17,1	18,7	16,5
3	18,3	24,5	28,2	21,6
4	23,1	31,4	37,9	25,8
5	27,7	37,8	47,7	29,4
6	31,8	44,2	57,6	32,6
7	35,8	50,5	67,7	35,6
8	39,7	56,9	77,9	38,5
10	"	"	98,8	44,0
12	"	"	120,3	49,7
15	"	"	153,7	58,6
20	"	"	212,6	73,6

Les poids indiqués dans la colonne relative à chaque substance sont les poids de sel qui doivent être dissous dans 100 parties d'eau pour provoquer l'élévation du point d'ébullition inscrite dans la première colonne.

S'il n'y a pas de retard de l'ébullition, la température de la vapeur d'eau pure que dégage la solution saline est égale à celle du liquide bouillant. M. Regnault et, surtout, M. Magnus ont montré, par l'expérience, qu'il en est réellement ainsi.

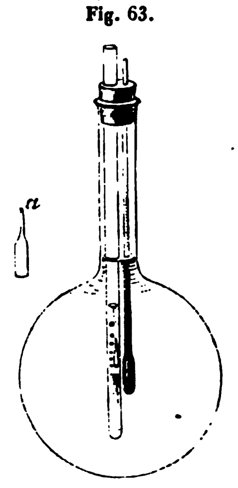
ÉBULLITION DES MÉLANGES LIQUIDES. — La température minimum d'ébullition du mélange de deux liquides est telle que la pression du mélange de leurs vapeurs soit égale à la pression atmosphérique. Ainsi que nous l'avons vu (Ire Partie, p. 230), il y a plusieurs cas à distinguer.

Quand les liquides mêlés ne se dissolvent pas, la température d'ébullition peut être inférieure à celle du liquide le moins volatil. Ainsi M. Regnault ([1]) a vu un mélange à volumes

([1]) *Relation des expériences*, etc., t. II, p. 735. Température normale d'ébullition ou sulfure de carbone, 46°,5.

;aux d'eau et de sulfure de carbone bouillir à 43° sous la ·ession de 751mm,3. M. Gernez (²) a donné à cette expérience ıe forme remarquable. On place dans ı tube (*fig.* 63) du sulfure de carbone, , au-dessus, de l'eau. Le sulfure de .rbone étant surchauffé à 80°, l'ébulli- ›n ne se produit pas; mais si on laisse mber à la surface de séparation des ›ux liquides une petite cloche *a* conte- ınt de l'air, immédiatement des bulles : vapeur se dégagent de la cloche; elle t soulevée, l'ébullition cesse; elle re- mbe, l'ébullition recommence, et ainsi : suite. On peut laisser la température ıbaisser jusqu'à 43° sans que l'ébulli- ›n cesse de se produire, à chaque fois ıe la cloche atteint la surface de sépa- tion.

Fig. 63.



Quand deux liquides se dissolvent, le int d'ébullition du mélange est en général intermédiaire à lui des deux liquides, et dépend de leur proportion. Il en sulte que, quand on distille un tel mélange, le liquide le ıs volatil domine dans les premières portions distillées, et le ›ins volatil dans les dernières. De là la méthode dite des *stillations fractionnées*, que l'on emploie en Chimie pour parer et purifier les liquides.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 390.

CHAPITRE IX.

CHALEURS LATENTES DE VAPORISATION. — MACHINES A VAPEUR.

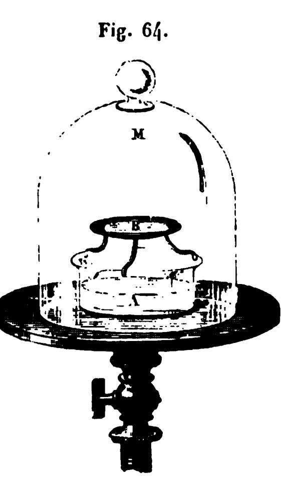
FROID PRODUIT PAR L'ÉVAPORATION. — Comme toute vapeur absorbe de la chaleur en se formant, toute évaporation est une cause de refroidissement : c'est ce qui explique le froid que l'on éprouve quand on verse de l'éther dans sa main, et c'est ce qui a conduit à l'emploi des alcarazas pour refroidir l'eau.

L'ébullition, qui n'est qu'un mode d'évaporation, est pareillement caractérisée par une absorption de chaleur, facile à mettre en évidence quand l'ébullition est produite sous l'influence d'une diminution de la pression. L'expérience suivante est due à Leslie [1]. On place sous la cloche de la machine pneumatique un cristallisoir A, plein d'acide sulfurique concentré, afin d'absorber la vapeur d'eau (*fig.* 64), et l'on dispose au-

[1] Leslie, *Annales de Chimie*, 1re série, t. LXXIII, p. 177, et *Annales de Gilbert*, t. XLIII, p. 373.

essus une capsule de laiton B, très-plate et très-légère, dans quelle on a versé une petite quantité d'eau qui s'y étale en ne couche mince. En faisant le vide aussi complétement que permet la machine, l'eau bout apidement; ses vapeurs sont absorbées aussitôt que formées, et l'ébullition se continue indéfiniment; nais en passant à l'état gazeux, le iquide absorbe de la chaleur : il se efroidit progressivement, il arrive ientôt à zéro et se congèle. Si l'on répète la même expérience avec l'autres liquides, la même cause produit toujours un abaissement de température, et il est d'autant plus considérable que le liquide soumis à l'épreuve est plus aisément vaporisable; avec l'acide sulfureux on congèle le mercure, et un mélange d'acide carbonique et d'éther détermine un refroidissement qui peut atteindre — 110°.

Fig. 64.



L'expérience de Leslie a été modifiée par M. Carré et a permis de produire de grandes quantités de glace sans autre dépense que celle d'une certaine quantité de chaleur. L'eau est contenue dans une carafe qui s'adapte par son goulot à un tube dont l'autre extrémité plonge dans un bain d'acide sulfurique continuellement brassé par un agitateur. On fait le vide à l'aide d'une machine pneumatique spéciale, et la congélation de toute la masse d'eau s'opère en un instant (voir *machine pneumatique*).

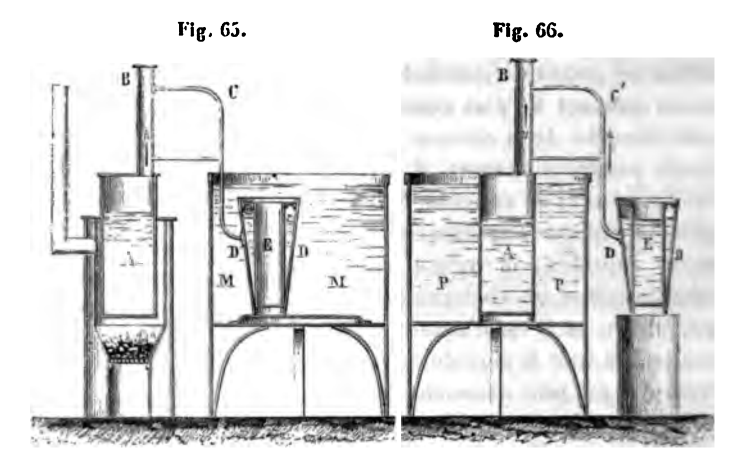
Voici une expérience analogue, due également à M. Carré [1]. Deux vases en tôle, hermétiquement fermés, sont réunis par un tube de fer BCD (*fig.* 65). Le plus grand A contient une dissolution concentrée de gaz ammoniac; il est échauffé par un fourneau. Le plus petit DD a la forme d'un manchon, il est vide,

---

[1] CARRÉ, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LI, p. 1023, et t. LIV, p. 827.

il est refroidi dans un baquet MM plein d'eau. Le gaz ammoniac distille de A vers DD, en entraînant de la chaleur ; là il se liquéfie sous l'influence du refroidissement et de la pression, en cédant cette chaleur.

Fig. 65. Fig. 66.



Quand cette distillation est terminée, on change le rôle des deux vases (*fig.* 66), on refroidit A, et l'on enlève le baquet MM; alors l'ammoniaque repasse dans ce vase A, absorbant en DD une énorme quantité de chaleur qu'elle prend aux objets extérieurs, et qu'elle reporte en A. En mettant dans le manchon, en E, des vases qui contiennent de l'eau, elle se congèle.

En résumé, c'est la chaleur latente empruntée au foyer A dans la première opération, qui est reprise en E dans la seconde et qui est utilisée ; 1^{kg} de charbon de bois donne environ 3^{kg} de glace.

PSYCHROMÈTRE. — Une conséquence immédiate du refroidissement qui accompagne l'évaporation, c'est qu'un thermomètre mouillé indique toujours une température plus basse qu'un thermomètre sec ([1]). On peut faire congeler du mercure en

([1]) Ce phénomène avait été observé par Musschenbroeck (*Essais de Physique*, § 962).

répandant sur la boule d'un thermomètre entouré de ouate de l'acide sulfureux liquide dont on active encore l'évaporation par un courant d'air.

La loi qui règle l'abaissement de température d'un thermomètre mouillé peut être déterminée de la manière suivante : on remarque que la température deviendra stationnaire, lorsque la chaleur qu'il perd par suite de l'évaporation sera devenue égale à celle qu'il reçoit par les causes extérieures qui le réchauffent. Or la chaleur qu'il perd est proportionnelle à la quantité de vapeur qui se forme ou à $\frac{BS}{H}(F'-f)$, et la chaleur qu'il reçoit est proportionnelle à son abaissement de température $(t-t')$ et aussi à sa surface S; donc on devra avoir la relation

$$MS(t-t')=\frac{BS}{H}(F'-f) \quad \text{ou} \quad t-t'=\frac{A}{H}(F'-f),$$

F' étant la force élastique maximum du liquide à la température t' et A un coefficient constant.

Nous allons voir le parti qu'on a tiré de cette formule; auparavant nous ferons remarquer que l'agitation de l'air doit peu influer sur le refroidissement; car si, d'une part, un courant gazeux enlève plus d'humidité au thermomètre, d'un autre côté il le réchauffe davantage, et ces deux actions se balancent à peu près. La seule différence, c'est qu'un courant d'air amène plus vite le maximum de refroidissement.

Plaçons maintenant, l'un auprès de l'autre (*fig.* 67), sur une même planchette, deux thermomètres B et C bien concordants et très-sensibles; enveloppons le réservoir du second avec une étoffe de gaze toujours humectée par de l'eau qu'elle reçoit d'un réservoir A, par l'intermédiaire d'une mèche de coton. Cet instrument est le psychromètre. La différence $t-t'$ de température des deux thermomètres est donnée par la formule du paragraphe précédent

$$t-t'=\frac{A}{H}(F'-f).$$

Si donc on a déterminé préalablement la constante A, on

pourra mesurer $t - t'$ et H, chercher dans les Tables la tension maximum F′ et calculer f.

Le psychromètre a été d'abord proposé par Leslie [1] et étudié par Gay-Lussac [2]; le Dr August [3] de Berlin lui a donné sa dernière forme, et par des considérations théoriques il a déterminé la constante A à peu près comme il suit.

Fig. 67.



On suppose : 1° qu'une enveloppe mince d'air atmosphérique de volume v arrive sur la surface du thermomètre ; 2° qu'elle se refroidit de t à t' et cède de la chaleur ; 3° que l'évaporation de l'eau sature cette couche et absorbe de la chaleur ; 4° qu'après la saturation l'enveloppe gazeuse est remplacée par une autre qui continue le même effet ; 5° que l'équilibre de température est atteint quand la chaleur cédée par le refroidissement de la couche d'air est égale à la chaleur absorbée par la vapeur qui la sature en se formant.

Le poids de l'air sec contenu dans l'enveloppe considérée, au moment où elle est à t'° et saturée de vapeur, est, en désignant par a le poids de l'unité de volume d'air dans les conditions normales,

$$\frac{va(H - F')}{\left(1 + \frac{1}{273}t'\right)760} = \omega(H - F').$$

Le poids de la vapeur qu'elle contenait à l'origine, et dont la

(1) LESLIE, *Nicholson's Journal of nat. Philos.*, t. III, p. 461. Le psychromètre de Leslie n'était que son thermomètre differentiel avec une boule sèche et l'autre mouillee.

(2) GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXI, p. 91.

(3) Dr AUGUST, *Annales de Poggendorff*, t. V, p. 69.

ension était f, sera, en désignant par δ la densité de la vapeur,

$$\frac{va\delta f}{\left(1+\frac{1}{273}t'\right)760}=\omega\delta f.$$

Enfin le poids de la vapeur qui est formée par l'évaporation et dont la tension est $F'-f$ s'exprime par

$$\frac{va(F'-f)\delta}{\left(1+\frac{1}{273}t'\right)760}=\omega\delta(F'-f).$$

L'air sec que contient cette couche et la vapeur qui s'y trouvait à l'origine se refroidissent de t à t', et la quantité de chaleur qu'ils perdent sera, en désignant par k et k' les chaleurs spécifiques de l'air et de la vapeur,

$$\omega(H-F')k(t-t')+\omega\delta f k'(t-t').$$

D'un autre côté, la vapeur qui s'est formée absorbe une quantité de chaleur qui est égale au produit de son poids par sa chaleur latente λ (*voir* plus loin),

$$\omega\delta(F'-f)\lambda.$$

En égalant la chaleur cédée à la chaleur absorbée, et mettant f en facteur commun,

$$f[\delta\lambda+\delta k'(t-t')]=F[\delta\lambda+k(t-t')]-k(t-t')H;$$

d'où l'on tire

$$f=F'\frac{1+\frac{k}{\delta\lambda}(t-t')}{1+\frac{k'}{\lambda}(t-t')}-H\frac{\frac{k}{\delta\lambda}(t-t')}{1+\frac{k'}{\lambda}(t-t')}.$$

Il faut maintenant remarquer que, λ étant une quantité très-grande, tandis que k, k' et $(t-t')$ sont toujours très-petits, on peut sans erreur sensible réduire la formule à

$$f=F'-\frac{k}{\delta\lambda}(t-t')H,$$

où il n'y a plus qu'à remplacer k, δ et λ par leurs valeurs, qui

sont $k = 0,237$, $\delta = 0,622$ et $\lambda = 600$,

$$f = F' - 0,000635\,(t - t')\,H.$$

Pour établir cette formule, nous avons admis que la couche très-mince d'air qui entoure le thermomètre se sature d'humidité et se refroidit jusqu'à t', qu'ensuite elle disparaît pour faire place à une autre couche qui éprouve à son tour les mêmes effets. C'est une hypothèse que rien ne démontre. Sans doute cette couche prend de la vapeur et se refroidit; mais rien ne prouve qu'elle en prenne jusqu'à saturation et se refroidisse jusqu'à t'. Il se pourrait très-bien qu'elle abandonnât le réservoir mouillé avant d'avoir atteint cet état limite, et cela arrivera très-certainement si l'air est vivement agité autour de l'instrument. Dans ce cas, l'évaporation deviendra plus rapide et l'abaissement de température devra être augmenté. Non-seulement le calcul de la constante repose sur cette hypothèse et ne tient aucun compte de l'agitation perturbatrice de l'air, mais il néglige encore une autre action qui ne peut être nulle: c'est le rayonnement des corps voisins vers le thermomètre et le réchauffement qu'il en doit recevoir. Il y a donc, dans la théorie comme dans l'emploi du psychromètre, des incertitudes et des causes d'erreur que M. Regnault a mises en évidence par des observations nombreuses que nous allons sommairement rapporter.

M. Regnault (¹) a placé dans un tube, maintenu à une température constante, deux thermomètres dont l'un était mouillé, et il fit passer dans ce tube un courant d'air bien desséché dont il faisait varier la vitesse. Dans ce cas, $f = 0$, puisque l'air ne contient pas d'humidité, et la formule devient

$$0 = F' - \frac{k}{\delta\lambda}(t - t')\,H;$$

par conséquent, le refroidissement $t - t'$ devrait être constant et pourrait se calculer par des approximations successives, en remplaçant F′ dans la relation précédente, d'abord par F et

(¹) Regnault, *Mémoire sur l'Hygrométrie* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XV, p. 201).

successivement par les tensions maxima F', correspondant aux valeurs successivement trouvées pour t'.

Les résultats suivants prouvent que cette constance n'existe pas, que $t - t'$ augmente avec la vitesse de l'air, et qu'il est différent du nombre 11°,23 que la formule donnerait :

t.	t'.	$t - t'$	Gaz écoulés en 1m.
°			cc
14,96	7,58	7,38	797
	6,87	8,09	1096
	5,42	9,54	1466
	5,16	9,80	1845
	4,67	10,29	3045
	4,33	10,63	5067

Bien que ces expériences soient exécutées dans des circonstances tout exceptionnelles, elles montrent que les indications du psychromètre dans l'air atmosphérique doivent dépendre de la vitesse du vent. On en a d'ailleurs la preuve directe par une expérience bien simple, qui consiste à attacher à une corde le thermomètre mouillé et à le faire rapidement tourner comme une fronde. Cette opération le fait toujours baisser de plusieurs dixièmes de degré. Néanmoins, tant que la vitesse du vent ne dépasse pas de 4 à 5m par seconde, elle est sans influence appréciable.

La deuxième cause perturbatrice est la présence des parois rayonnantes voisines. Pour l'étudier, M. Regnault faisait concurremment l'emploi de la méthode chimique et du psychromètre, de manière à contrôler les indications de celui-ci par des expériences analytiques certaines. Il opéra successivement, dans une petite chambre bien close, dans l'amphithéâtre de Physique du Collége de France, dont les fenêtres étaient d'abord fermées, ensuite ouvertes, et enfin il plaça le psychromètre dans une vaste cour et loin des murs. Dans ces circonstances diverses, la température observée t' fut toujours un peu plus élevée que sa valeur calculée par la formule, et le réchauffement de l'appareil fut d'autant plus considérable, que l'espace était plus abrité et plus resserré.

Il résulte de ces diverses opérations que le psychromètre, tout en s'approchant beaucoup de se conformer à la formule

théorique précédente, est néanmoins soumis à des causes de perturbations locales et variables, que l'on ne peut introduire dans le calcul et dont il faut cependant tenir compte si l'on veut employer cet instrument dans les observatoires. Ce qui paraît le plus simple à faire, c'est de conserver la même forme de fonction, et d'y remplacer le coefficient $\frac{k}{\delta\lambda}$ par une quantité A que l'on déterminera spécialement dans chaque localité. La formule devient alors

$$f = f' - \mathrm{A}(t - t')\mathrm{H}.$$

Pour calculer la valeur de A qui convient au lieu dans lequel on veut placer un psychromètre, on fera, par la méthode chimique, plusieurs expériences qui donneront la valeur exacte de f. En même temps on observera le psychromètre qui fera connaître t et t', et, en remplaçant ces quantités f, t et t' dans la formule, on calculera A. Les valeurs que l'on trouve ainsi sont à peu près constantes pour un même lieu, à moins que le vent n'y soit considérable ou que l'eau ne se congèle sur la boule; mais elles ne varient ni quand les autres circonstances atmosphériques changent, ni même quand l'instrument est frappé par les rayons solaires.

Pour donner une idée des variations que A peut éprouver, voici les résultats de quelques expériences :

	Valeurs de A
D'après la formule	0,000635
Cour du Collége de France	0,000740
Amphithéâtre ouvert	0,000770
Amphithéâtre fermé	0,001000
Petite chambre fermée	0,001280
A l'air libre, au-dessous de zéro, si l'air est presque sec.	0,000750
A l'air libre, au-dessous de zéro, si l'air est presque saturé.	0,001300

Une fois qu'on aura déterminé la valeur de A qui convient à un instrument et à une orientation donnée, on pourra se servir du psychromètre pour mesurer f; mais on voit que cet instrument est loin d'obéir à une loi aussi simple qu'on l'avait d'abord supposé.

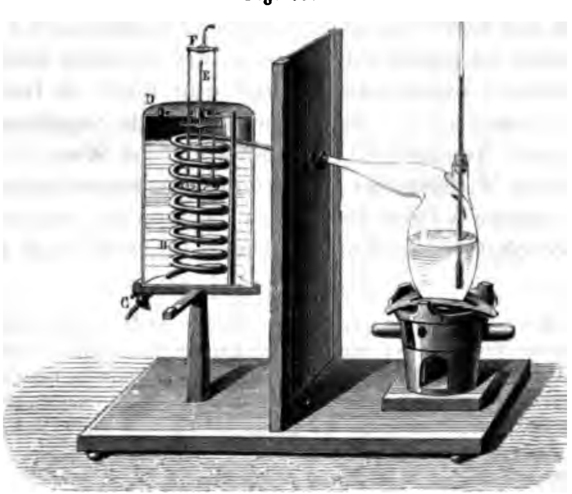
Il est fréquemment employé par les météorologistes.

CHALEURS LATENTES DE VAPORISATION.

On désigne sous le nom de *chaleur latente de vaporisation* la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1^{kg} de liquide à une température quelconque τ, pour le transformer en vapeur saturée à la même température.

MÉTHODE ANCIENNE. — MODIFICATION INTRODUITE PAR M. BERTHELOT. — De nombreux expérimentateurs ont cherché à mesurer les chaleurs latentes de vaporisation, principalement celle de l'eau. Dans ce but on se contentait jadis de faire distiller le liquide au moyen d'un appareil représenté (*fig.* 68) et

Fig. 68.



de condenser la vapeur dans un serpentin plongé dans un calorimètre. Soient p le poids du liquide, C sa chaleur spécifique, λ la chaleur latente à la température τ d'ébullition, t la température initiale et θ la température finale du calorimètre qui doit toujours être très-voisine de t. La vapeur abandonne d'abord en se liquéfiant une quantité de chaleur $p\lambda$, et le liquide qui en résulte abandonne, en se refroidissant à la température du ca-

lorimètre, une quantité exprimée très-approximativement par $pC\left(\tau - \frac{t+\theta}{2}\right)$. La quantité totale Q de chaleur cédée au calorimètre est donc

$$(1) \qquad Q = p\lambda + pC\left(\tau - \frac{t+\theta}{2}\right).$$

Il est facile de voir que l'expérience ainsi conduite n'est pas susceptible d'une grande exactitude; car, en traversant le col de la cornue et le tube qui conduit au serpentin, une portion de la vapeur se condense, et arrive liquéfiée dans le calorimètre auquel elle ne cède plus que la chaleur correspondant au refroidissement du liquide : de plus le calorimètre reçoit toujours, par conductibilité, une certaine quantité de chaleur, et il n'y a aucune raison pour que les deux causes d'erreur inverses que nous venons de signaler se compensent. On s'explique ainsi les grandes divergences des résultats fournis par les anciennes expériences. Tandis que Black et Irwine (1) avaient évalué à 430^{cal} la chaleur latente de vaporisation de l'eau à 100°, Rumford (2) l'évaluait à 570^{cal} et Watt (3) à 533^{cal}.

Toutefois M. Berthelot (4) a montré récemment comment on peut se mettre à l'abri des causes d'erreur qui avaient influé sur le résultat des anciennes expériences, sans avoir recours

(1) Black avait évalué les quantités de chaleur par le temps de chauffe nécessaire pour produire, au moyen d'une flamme déterminée, le phénomène calorifique étudié; il avait trouvé, pour la chaleur latente de l'eau à 100°, le nombre 445^{cal}. Plus tard, Irwine, sur l'invitation de Black, mesura cette quantité en opérant par la méthode des mélanges et trouva 430^{cal} (*Robison's mechanical Philosophy*, t. II).

(2) Rumford, cité par Biot, *Traité de Physique*, t. IV, p. 270.

(3) Watt, *Robison's Mechanical Philosophy*, t. II. Signalons encore, parmi les déterminations anciennes, celles de Laplace et Lavoisier, 555^{cal} (d'après Ure, *Transactions philosophiques*, 1818); de Gay-Lussac, 550^{cal}, et de Clement et Desormes, 550^{cal} (cités par Biot, *loc. cit.*); de Despretz, 531^{cal} et 540^{cal} (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXIV, p. 323) et de Brix, 541^{cal} (*Annales de Poggendorff*, t. LV, p. 341).

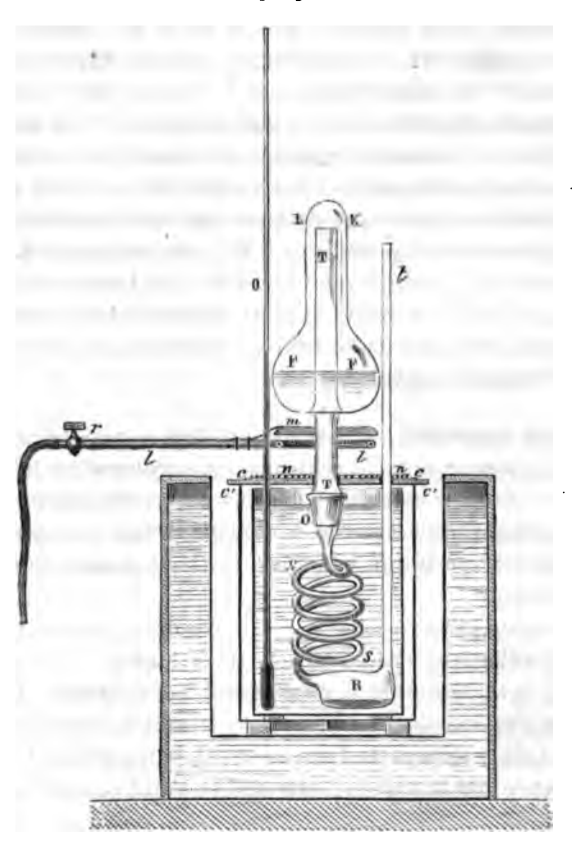
Ure (*Transactions philosophiques*, 1818) et Brix (*Annales de Poggendorff*, t. LV) ont mesuré les chaleurs latentes de diverses vapeurs.

(4) Berthelot, *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 647 et *Journal de Physique* de M. d'Almeida, t. VI, p. 337.

ppareils dispendieux et compliqués qui ont permis à M. Re-
lt d'apporter tant de précision dans ce genre de recherches.
ppareil de M. Berthelot (*fig.* 69) comprend une fiole FF



Fig. 69.



o^{cc} environ dont le col KK est fermé à la lampe et dont le
e est traversé par un large tube vertical TT soudé, lequel
nd à 35 ou 40^{mm} plus bas : c'est le vase distillatoire; le ser-
n OSSR s'ajuste à l'extrémité du tube T et plonge dans le
imètre de M. Berthelot que nous avons décrit (p. 14*). La
est échauffée par une lampe à gaz circulaire *l*, brûlant au-

dessus d'une toile métallique m ; le calorimètre est protégé contre le rayonnement de la flamme par une feuille mince de carton C et une lame de bois C', recouvertes d'une toile métallique n.

On voit que, grâce à ces dispositions, on évite la condensation partielle d'eau liquide dans le tube de communication, sans être obligé de surchauffer la vapeur. Quant à l'erreur provenant de la conductibilité, on la corrige par l'observation de la marche du thermomètre calorimétrique O avant que la distillation soit commencée et après la condensation complète. Le poids du liquide employé est au plus de 20 à 30gr, et sa distillation ne dure guère que de deux à quatre minutes. M. Berthelot a ainsi trouvé pour l'eau 636,2, en moyenne. Les expériences de M. Regnault donnent 636cal,6. Le nouvel appareil sera donc d'une grande utilité pour déterminer très-rapidement et avec une précision suffisante la chaleur latente de vaporisation des liquides organiques rares.

Méthode ordinaire. — La plupart des expériences exactes que l'on possède ont été réalisées en surchauffant la vapeur, avant de l'amener dans les appareils de condensation. On détermine ainsi simultanément la chaleur latente de vaporisation et la chaleur spécifique moyenne C' de la vapeur sous pression constante.

Pour surchauffer la vapeur, on la conduit, au sortir de l'appareil distillatoire, dans un serpentin plongé dans un bain d'huile à la température $\mathfrak{T}$ où elle doit être échauffée. La quantité Q de chaleur abandonnée au calorimètre comprend alors, outre les deux termes de l'équation (1), la quantité $pC'(\mathfrak{T}-\tau)$ abandonnée par la vapeur surchauffée avant sa condensation

$$(2)\qquad Q = pC'(\mathfrak{T}-\tau) + p\lambda + pC\left(\tau - \frac{t-\theta}{2}\right);$$

on recommence la même mesure avec une température $\mathfrak{T}_1$ de surchauffe, différente de $\mathfrak{T}$, mais sous la même pression; on mesure ainsi une nouvelle quantité de chaleur Q'

$$(3)\qquad Q' = pC'(\mathfrak{T}_1-\tau) + p\lambda + pC\left(\tau - \frac{t+\theta_1}{2}\right);$$

étant supposé connu par des expériences préalables, on ›ra λ et C′ des équations (2) et (3). L'expérience confirme, que l'on admet implicitement en écrivant les équations, que chaleur spécifique C′ peut être considérée comme une con- nte dans les limites pratiques des expériences.

HALEUR LATENTE DE LA VAPEUR D'EAU. — EXPÉRIENCES DE M. RE- ULT (¹). — L'appareil, qui est représenté (*Pl. II, fig.* 1), se nposait d'un générateur de vapeur et des appareils calorimé- ques. Ce générateur, qui était placé dans un autre local que ui où les mesures étaient faites, n'est point représenté dans figure. Il avait 300^{lit} de capacité et contenait 150^{lit} d'eau dis- ée. La vapeur accumulée à la partie supérieure s'engageait ns un serpentin intérieur au milieu duquel les parcelles d'eau 'elle entraînait devaient se vaporiser; elle était conséquem- nt sèche et à saturation. En cet état, elle était conduite dans e pièce de distribution R par un tube de cuivre AA (*Pl. II,* ;. 1 et 2); et pour éviter tout refroidissement et toute con- nsation, ce tube AA était enveloppé d'un manchon BB dans quel circulait un courant de vapeur pris dans la même chau- ère.

La pièce de distribution (*Pl. II, fig.* 2 et 3) est une boîte lindrique fermée, dans laquelle on voit un tube central αααα i est ouvert par le bas. Une cloche de bronze rodée RR, l'on manœuvre par un levier extérieur K, tourne dans ce be comme un robinet dans sa gaîne. La vapeur qui arrive ns la boîte pénètre librement sous la cloche R; elle peut chapper par un tube δ et venir se liquéfier dans un conden- ır entouré d'eau froide, D (*Pl. II, fig.* 1). Mais on peut ssi fermer cette issue au moyen du robinet L.

.a *fig.* 2 (*Pl. II*) représente une première coupe de la boîte distribution menée suivant le tube adducteur AA, et la *fig.* 3 '. *II*) une seconde coupe perpendiculaire à la première. On voit ıs celle-ci deux conduits opposés CC, C′C′, qui traversent le ›e αααα, et qui sont destinés à donner issue à la vapeur. De

¹) REGNAULT, *Relation des expériences*, etc., t. Iᵉʳ, p. 635, ou *Mémoires de cadémie*, t. XXI.

plus le robinet-cloche R est percé d'un trou latéral O situé à la hauteur de ces conduits (*Pl. II, fig.* 4). Si, au moyen du levier K, on tourne l'orifice O vers C, il laissera arriver la vapeur dans CC; si on le dirige vers C', elle s'échappera par C'C', et enfin si on le place dans le plan normal, c'est-à-dire dans celui de la *fig.* 3, il sera bouché par les parois $\alpha\alpha\alpha\alpha$, et la vapeur n'aura d'autre issue que le tube δ par lequel elle ira au condenseur. On voit donc que cette vapeur peut être envoyée à volonté vers CC ou vers C'C' ou vers δ.

Chacun des tubes CC, C'C' se rend dans un calorimètre (*Pl. II, fig.* 1), et chacun de ces calorimètres, identiques entre eux, est composé de deux sphères en cuivre, d'un serpentin, d'un agitateur E ou E', et d'un thermomètre T ou T', le tout plongé dans un vase rempli d'eau. En pénétrant dans l'un ou dans l'autre, la vapeur se liquéfie, et quand l'expérience est terminée, on mesure le poids du liquide condensé en le faisant écouler par un robinet S ou S' dans un ballon que l'on pèse. Enfin on connaît les poids de chaque calorimètre, et la quantité d'eau que l'on y verse est mesurée dans un vase H jaugé à toute température, que l'on remplit jusqu'au niveau h_1, et que l'on vide dans C ou dans C' par les conduits h ou h'. Soit P le poids de chaque calorimètre évalué en eau.

On va concevoir maintenant la marche des expériences quand on opère sous la pression atmosphérique. On met en ébullition l'eau de la chaudière, et pendant trois quarts d'heure on la fait distiller à travers la pièce de distribution R, le tube $\delta\delta$ et le condenseur D. Les appareils ayant pris alors leur état stationnaire, on remplit les deux calorimètres d'eau à t degrés, et l'on fait arriver la vapeur dans C, qui s'échauffe de t à t_1 et gagne $P(t_1 - t)$[a]. D'autre part, si p est le poids de la vapeur condensée, elle a perdu $p\lambda + pC(\tau - t_1)$, C étant la chaleur spécifique moyenne de l'eau entre t_1 et τ qui, comme on sait, est supérieure à l'unité.

$$p\lambda + pC(\tau - t_1) = P(t_1 - t).$$

Après avoir opéré avec le calorimètre C, on recommence avec le calorimètre C'. Comme ils fonctionnent successivement, l'un subit à la fois les causes perturbatrices et l'action réchauf-

e de la vapeur pendant que l'autre éprouve uniquement les ıences perturbatrices. Conséquemment l'effet éprouvé par ernier pourra servir à corriger les erreurs qui affectent le mier, si tous deux sont identiques.

Iais, avant d'en venir à ces corrections, il faut compléter la cription des appareils. Comme on n'avait point seulement ır but de chercher la chaleur latente de la vapeur saturée s la pression atmosphérique, il fallait trouver un moyen pérer à une pression quelconque. A cet effet, un large révoir F, plein d'air comprimé ou dilaté, communiquait par le ıduit *ff* avec une boîte M; et de celle-ci partaient des tubes se rendaient, *c* et *c'* aux calorimètres, *ddd* au condenseur D, à un grand manomètre à air libre, et un dernier tube à la ıudière; par conséquent, tous les appareils étant fermés et communication avec M, on avait dans tous la même ıssion H qui était mesurée par le manomètre. L'ébullition l'eau se produisait à une température constante τ correspondant à la tension $f_\tau = H$, et les expériences se faisaient ıs les diverses pressions absolument comme nous venons l'expliquer pour la pression atmosphérique.

Il nous reste à parler des corrections qu'il faut faire aux résultats bruts de l'expérience. En construisant son appareil, Regnault avait mis tous ses soins à rendre les deux calorimètres C et C' absolument identiques. Il espérait ainsi qu'en dirigeant la vapeur à travers l'un sans la faire passer dans l'autre, celui-ci éprouverait les mêmes effets perturbateurs que celui-là et pourrait les mesurer. Par le fait, cette identité n'a pu être réalisée, et il a fallu considérer isolément chacun des deux appareils. Or, pendant le passage de la vapeur, chaque calorimètre éprouve deux actions anormales : l'une de réchauffement par la conductibilité du tube adducteur; on admet qu'elle est proportionnelle à l'excès de température θ de la vapeur sur le calorimètre; l'autre de réchauffement ou de refroidissement par l'air, et l'on sait, d'après la loi de Newton, qu'elle est également proportionnelle à l'excès θ_1 de l'atmosphère sur le calorimètre. Conséquemment, pendant chaque minute, la variation perturbatrice de température peut s'écrire

$$\Delta t = \Delta\theta + B\theta_1. \qquad (1)$$

Cette formule a été vérifiée directement en mesurant de minute en minute le réchauffement de l'eau quand la boîte R était chauffée, mais que la vapeur ne passait pas dans les appareils. Cela posé, on opère, pour les mesures définitives, par la méthode exposée précédemment.

1° On mesure le réchauffement $10\Delta t$ pendant dix minutes en faisant passer la vapeur dans la boîte R, mais non dans les calorimètres, et l'on écrit

$$(2) \qquad 10\Delta t = 10A\theta + 10B\theta_1.$$

2° On lance la vapeur dans un calorimètre et l'on observe de minute en minute les valeurs moyennes de θ et de θ_1.

3° Enfin, quand on a cessé l'action de la vapeur, on continue d'observer le réchauffement $10\Delta t'$ pendant dix autres minutes, ce qui donne

$$(3) \qquad 10\Delta t' = 10A\theta' + 10B\theta_1.$$

Les deux équations (2) et (3) servent à déterminer les constantes A et B, et, celles-ci étant connues, les échauffements perturbateurs que le calorimètre a éprouvés pendant le passage de la vapeur peuvent se calculer par l'équation (1) en fonction des excès θ et θ_1 qui ont été observés de minute en minute. La somme $\Sigma\Delta t$ de tous ces réchauffements devra être retranchée de la température finale observée, pour obtenir celle qu'on aurait eue s'il n'y avait pas de causes d'erreur, et l'on obtiendra la valeur de l par la formule

$$p\lambda + pC(\tau - t_1) = P(t_1 - \Sigma\Delta t - t).$$

RÉSULTATS. — M. Regnault a obtenu ainsi la chaleur $p\lambda + pC(\tau - t_1)$ nécessaire pour échauffer l'eau de t_1 à τ et la vaporiser à cette température τ. En ajoutant pt_1, c'est-à-dire ce qu'il faut pour échauffer cette eau de zéro à t_1, on obtient la chaleur totale pQ nécessaire pour élever un poids p d'eau de zéro à τ et la transformer ensuite en vapeur saturée à cette température sous la pression maximum f_τ. Ces expériences ont été continuées depuis $0^{atm},2$ jusqu'à $13^{atm},6$; elles se résument par la formule empirique suivante :

$$Q = 606,5 + 0,305\tau.$$

Ce résultat décide une question qui jusqu'alors avait été rès-controversée. Watt, d'une part, Southern et Crighton ([1]), e l'autre, s'appuyant sur des expériences très-peu complètes, vaient énoncé des lois que nous croyons devoir rappeler.

Watt pensait que, pour élever l'unité du poids de l'eau depuis éro jusqu'à une température quelconque τ et la transformer n vapeur saturée sous la force élastique maximum f_τ, il faut lépenser une quantité de chaleur Q constante et égale à 25^cal,2. Cette loi est visiblement en contradiction avec les prinipes de la Théorie mécanique de la chaleur.

D'autre part, Southern et Crighton admirent que la chaleur itente λ est constante à toute température et égale à 525^cal, et onséquemment que la chaleur totale est sensiblement

$$Q = 525 + \tau.$$

Les expériences de M. Regnault prouvèrent que ces lois sont outes deux fausses ; car la chaleur totale $Q = 606,5 + 0,305\tau$ st croissante avec la température, et non point constante omme Watt le supposait. Et, d'un autre côté, la chaleur itente, égale sensiblement à $Q - \tau$ est

$$\lambda = Q - \tau = 606,5 - 0,695\tau,$$

e qui montre qu'elle est décroissante et non pas indépendante e τ, comme l'admettaient Southern et Crighton.

Cette dernière formule fait voir que λ diminue quand la temérature augmente, et s'il était permis de supposer qu'elle soit énérale, la chaleur latente deviendrait nulle pour $\tau = \frac{605,5}{0,695}$, 'est-à-dire 866° environ. Bien qu'on ne puisse légitimement rolonger jusqu'à des températures aussi élevées une relation mpirique établie entre des limites beaucoup plus basses, il est ependant très-naturel d'admettre que la chaleur latente de

([1]) *Voir* l'article *Vapeur* (Steam) dans la *Philosophie mécanique* de Robison, lit. Brewster, t. II. Watt n'avait fait aucune expérience sur la variation de chaleur latente de la vapeur d'eau ; mais la loi proposée par lui semblait érifiée par des expériences de Clément et Desormes (voir *Chimie* de Thenard, Ier, p. 78).

vaporisation de l'eau, après avoir diminué progressivement, finit par s'annuler, et cela, très-probablement, à une température inférieure à celle que nous venons de calculer.

Cela explique comment, dans les expériences de Cagniard-Latour et d'Andrews, des liquides chauffés en vase clos passaient presque instantanément de l'état gazeux à l'état liquide et inversement. On avait évidemment atteint, dans ces expériences, des températures très-voisines de celle où la chaleur latente de vaporisation des liquides expérimentés devient rigoureusement nulle.

CHALEUR SPÉCIFIQUE MOYENNE DE LA VAPEUR D'EAU SOUS PRESSION CONSTANTE. — En surchauffant la vapeur d'eau, M. Regnault a obtenu dans quatre séries d'expériences les valeurs suivantes de sa chaleur spécifique : 0,46881; 0,48111; 0,48080; 0,47963. Il en a conclu que la chaleur spécifique de la vapeur d'eau sous pression constante est invariable dans les limites de température où il a opéré et il adopte pour la représenter le nombre 0,4805.

CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION DES LIQUIDES ET CHALEUR SPÉCIFIQUE DES VAPEURS SOUS PRESSION CONSTANTE. — M. Regnault [1] a étendu ses recherches à un certain nombre de liquides.

Pour opérer à leur température d'ébullition normale ou au-dessus, il employait un appareil analogue à celui qui avait servi pour la vapeur d'eau, mais de plus petites dimensions. On faisait arriver la vapeur dans le bain d'huile où on la surchauffait jusqu'à $\mathfrak{T}$, à 10 ou 15° au-dessus de la température d'ébullition normale; puis on recommençait l'expérience, mais en portant la vapeur à une température $\mathfrak{T}'$ très-supérieure. On déterminait avec soin la chaleur nécessaire pour élever le liquide à sa température d'ébullition, et l'on avait tous les éléments pour déterminer la chaleur latente du liquide et la chaleur spécifique de sa vapeur.

On remarque toutefois que la chaleur abandonnée de $\mathfrak{T}'$ à $\mathfrak{T}$ est très-petite, tandis que la chaleur latente est considérable;

(1) REGNAULT, *Recherches*, etc., t. II, p. 163.

la chaleur spécifique moyenne des vapeurs est donc affectée par toutes les inexactitudes des mesures (1) et par suite elle est moins bien connue que la chaleur latente (2).

Le tableau suivant contient les principaux résultats obtenus par M. Regnault, en ce qui concerne les chaleurs spécifiques :

Chaleurs spécifiques des vapeurs sous pression constante.

Éther chlorhydrique....	0,27376	Éther acétique.........	0,40082
Éther..	0,47966	Acétone..............	0,41246
Alcool...............	0,45341	Liqueur des Hollandais.	0,22931
Sulfure de carbone.....	0,15696	Chloroforme..........	0,15666
Benzine..............	0,3754	Chlorure de silicium....	0,1322
Essence de térébenthine.	0,5061	Protochl. de phosphore.	0,13473
Esprit-de-bois.........	0,45802	Chlorure d'arsenic.....	0,11224
Éther sulfhydrique.....	0 40081	Bichlorure d'étain......	0,09388

En ce qui concerne l'acide carbonique et le sulfure de carbone, M. Regnault a constaté que la chaleur spécifique à pression constante ne peut être considérée comme invariable; elle croît avec la température. Il est probable qu'il en serait de même pour les autres vapeurs prises à une température suffisamment élevée ou sous une pression assez considérable.

(1) M. Eilhard Wiedemann a proposé récemment (*Annalen der Physik*, nouvelle série, par Wiedeman, t. II, p. 195) une méthode pour la détermination directe de la chaleur spécifique sous pression constante des vapeurs, applicable aux liquides qui bouillent à des températures comprises entre zéro et 100°. On provoque l'ébullition à basse température en faisant un vide plus ou moins complet dans l'appareil distillatoire; la vapeur dégagée est surchauffée dans un bain-marie de paraffine, et traverse un petit calorimètre dont la température initiale (de 20 à 30°) est supérieure à la température de condensation de la vapeur sous la pression employée. Toute la chaleur cédée au calorimètre est due au refroidissement de la vapeur; l'expérience dure de cinq à six minutes; les nombres obtenus sont d'accord avec ceux de M. Regnault : ils indiqueraient que les chaleurs spécifiques des vapeurs croissent d'une manière notable par l'élévation de la température.

(2) M. Regnault a employé une autre méthode pour la détermination des chaleurs latentes à basse température. Elle consiste essentiellement à introduire, dans un calorimètre à température θ, un poids connu de liquide à la même température, et à provoquer son ébullition par une diminution suffi-

Quant aux chaleurs latentes, on a pu en général les représenter par des formules à trois termes

$$\lambda = a + b\tau + c\tau^2.$$

On a pour les liquides suivants :

	a	b	c
Sulfure de carbone........	90,0	−0,08922	−0,0004938
Éther..	94,0	−0,07901	−0,0008514
Benzine..................	109,0	−0,13550	−0,0005885
Chloroforme	67,0	−0,09485	0,0000507
Chlorure de carbone C^2Cl^4.	52,0	−0,05173	−0,0002626
Acétone................	140,5	−0,13999	−0,0009125

L'alcool présente des bizarreries singulières. Le tableau suivant contient, d'après M. Regnault, la chaleur totale de vaporisation Q et la chaleur latente λ de 10 en 10° :

τ	Q	λ	τ	Q	λ
0°	236,5	236,5	80	265,2	213,1
10	244,4	238,8	90	266,0	206,0
20	252,0	240,6	100	267,3	199,1
30	258,0	240,5	110	269,6	192,9
40	262,0	238,3	120	272,5	186,8
50	264,0	233,8	130	276,0	181,0
60	265,0	227,6	140	280,5	175,8
70	265,2	220,6	150	285,3	170,5

sante de la pression. Le liquide se vaporise complètement, et le calorimètre s'abaisse de la température θ à la température finale θ'. Désignons par K les pertes de chaleur éprouvées par le calorimètre pendant l'expérience, par P son poids évalué en eau. Il a perdu une quantité de chaleur $P(\theta - \theta' + K)$.

D'autre part, le poids p du liquide s'abaisse de θ à la température τ de son ébullition à la pression à laquelle on le soumet, et perd ainsi $pC(\theta - \tau)^{cal}$. En même temps, la vapeur formée absorbe $p\lambda^{cal}$ et se réchauffe en s'échappant du calorimètre jusqu'à la température de celui-ci, qui est, en moyenne, $\frac{\theta + \theta'}{2}$. On aura donc, en désignant par C' la chaleur spécifique de la vapeur,

$$P(\theta - \theta' + K) + pC(\theta - \tau) = p\lambda + pC'\left(\frac{\theta + \theta'}{2} - \tau\right).$$

Une légère incertitude règne sur la valeur de la vraie température d'ébullition, déduite de la pression lue au manomètre.

APPLICATION DES PRINCIPES DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

Chaleurs latentes interne et externe. — Nous venons d'apprendre à déterminer la chaleur latente λ de vaporisation d'un liquide à une température déterminée. Cet élément ne répond pas à une notion théorique parfaitement simple; en effet une partie de la chaleur fournie est employée à vaincre la pression extérieure p que nous supposons constante, et à exécuter ainsi un travail externe correspondant au changement de volume $v' - v$ de l'unité de poids du liquide transformé en vapeur : l'expression de cette chaleur absorbée est

$$\frac{1}{E} p(v' - v) = r.$$

M. Zeuner (1) l'appelle *chaleur latente externe*. Le reste

$$\rho = \lambda - \frac{1}{E} p(v' - v)$$

est la *chaleur latente interne*. Elle exprime combien l'unité de poids de vapeur saturée sous la pression p contient de calories de plus que l'unité de poids du liquide générateur à la même température.

Il est bien évident que la quantité ρ est invariable, pour une température déterminée, tandis que r, et par suite $\lambda = \rho + r$, changeraient si la vaporisation s'opérait sous une pression variable; en effet le travail externe exécuté par la vapeur n'est pas suffisamment défini par son état initial et son état final, mais dépend essentiellement de la manière dont la transforma-

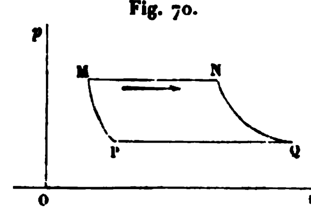
(1) Zeuner, *Théorie mécanique de la chaleur*, 2e édit. française, p. 262 et 263. M. Zeuner considère encore, outre ces quantités et la chaleur totale Q, la quantité $J = Q - r$; J représente la quantité de chaleur que l'unité des poids de vapeur renferme de plus que l'unité de poids de liquide à zéro : c'est la *chaleur de la vapeur*. On trouvera à la fin de l'Ouvrage de M. Zeuner des Tables très-étendues donnant séparément r, ρ, λ, J, ..., pour les liquides usuels étudiés par M. Regnault.

tion est opérée. De là la nécessité de déterminer λ dans des conditions précises, par exemple en maintenant la pression constante pendant toute la durée des expériences, comme nous l'avons supposé dans ce qui précède.

FORMULES RELATIVES AUX CHALEURS LATENTES. — Le cycle d'opérations que nous avons fait subir à un corps solide qui se liquéfie peut aussi bien s'étendre à un liquide qui se vaporise. Les conséquences déduites, soit du principe de l'équivalence, soit du principe de Carnot seront les mêmes auxquelles nous sommes déjà arrivés.

Rappelons en quoi consiste ce cycle. 1 kg d'un mélange de liquide et de vapeur absorbe de la chaleur à température constante τ de M en P (*fig.* 70), et une certaine quantité de liquide se volatilise; le mélange de liquide et de vapeur se détend à chaleur constante le long de l'adiabatique PQ; il arrive ensuite dans un réfrigérant, et une portion de la vapeur se condense de Q en P. Enfin le mélange revient à son état primitif, à température constante, le long de l'adiabatique NM.

Fig. 70.



Nous désignons actuellement par C la chaleur spécifique sous pression constante du liquide, par C' celle de la vapeur, par f la force élastique maximum à la température que l'on considère; enfin par λ la chaleur latente de vaporisation.

La formule (3) du Chapitre VII, fournie par l'application du principe de l'équivalence, devient

$$(1)\qquad \frac{d\lambda}{d\tau} + \left(C + h\,\frac{df}{d\tau}\right) - \left(C' + h'\,\frac{df}{d\tau}\right) = \frac{1}{E}\,(v' - v)\,\frac{df}{d\tau}.$$

Dans le cas actuel h est négligeable, puisque les liquides s'échauffent extrêmement peu par la compression; mais h' est une grandeur comparable à C'. Posant pour abréger

$$(2)\qquad m = C' + h'\,\frac{df}{d\tau},$$

on a donc

$$(3) \qquad \frac{d\lambda}{d\tau} + C - m = \frac{1}{E}(v' - v)\frac{df}{d\tau}.$$

La quantité m, qui joue ici le rôle que jouait C′ dans le cas de la fusion, s'appelle *chaleur spécifique de la vapeur saturée.* Son étude nous occupera un peu plus tard.

L'équation (5) du Chapitre VII, fournie par l'application du principe de Carnot au même cycle, devient à son tour ([1])

$$(4) \qquad \frac{\lambda}{T} = \frac{1}{E}(v' - v)\frac{df}{d\tau},$$

T étant la température absolue, $273 + \tau$.

En combinant (3) et (4), on obtient

$$(5) \qquad \frac{d\lambda}{dT} + C - m = \frac{\lambda}{T}.$$

Chaleur spécifique des vapeurs saturées. — On peut appliquer au calcul de la quantité m les formules (3) ou (5). Prenons d'abord cette dernière; elle ne contient, outre λ, que la quantité $\frac{d\lambda}{dT} + C$, laquelle est la dérivée de la chaleur totale de vaporisation $\lambda + \int_0^\tau C\,dT$. Quand les valeurs numériques de cette dernière quantité sont connues, on peut calculer celles qui correspondent à sa dérivée par des procédés faciles à imaginer, et par suite on obtient la valeur de m.

La formule (3) est moins commode; cependant c'est celle que l'on emploie de préférence pour l'eau; les valeurs de $\frac{df}{d\tau}$ sont connues avec une exactitude très-grande, par les recherches de M. Regnault sur la force élastique maximum de la va-

([1]) Cette formule a été donnée par Clapeyron (*Mémoire de la puissance motrice de la chaleur*) sous la forme

$$\lambda = C(v' - v)\frac{df}{d\tau},$$

C désignant une fonction inconnue de la température seule (*voir* la Note de la p. 195*).

peur d'eau (¹); quant aux valeurs de $v' - v$, on les tire aisément des expériences de Fairbairn et Tate sur la densité de la vapeur d'eau saturée (Ire Partie, p. 191).

Voici maintenant les résultats obtenus relativement à m.

Pour certains liquides, l'eau, le sulfure de carbone, l'acétone et l'alcool par exemple, m est négatif, et décroît en valeur absolue quand la température s'élève. Les tableaux suivants ont été calculés d'après les expériences de M. Regnault :

EAU.

Température.	m.
58°,31	— 1,398
77,49	— 1,263
92,66	— 1,206
117,17	— 1,017
131,78	— 0,901
144,74	— 0,807

SULFURE DE CARBONE.

0	— 0,184
40	— 0,171
80	— 0,164
120	— 0,163
160	— 0,157

ACÉTONE.

0	— 0,158
70	— 0,065
140	— 0,027

Pour l'éther m est positif et croissant :

ÉTHER.

Température.	m.
0°	+ 0,116
40	+ 0,120
80	+ 0,128
120	+ 0,133

(¹) On trouvera dans la *Théorie mécanique de la chaleur* de Zeuner (Table I, colonne $\frac{dp}{dt}$, p. 574) une Table donnant $\frac{df}{d\tau}$ de 5° en 5° depuis zéro jusqu'à 200°.

Enfin, pour les autres liquides étudiés par M. Regnault, benzine, chloroforme, etc., m est négatif à basse température, décroît en valeur absolue par l'élévation de température, s'annule et enfin prend des valeurs positives croissantes :

BENZINE.

Température.	m.
0°	— 0,155
70	— 0,038
140	+ 0,048
210	+ 0,115

Il semble que ce dernier cas soit le cas général : l'eau et l'éther, dans l'intervalle de température où l'on a pu les étudier, ne fourniraient, chacun de leur côté, que la moitié du phénomène.

SIGNIFICATION DE CES RÉSULTATS. — La chaleur spécifique m de la vapeur saturée est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1^{kg} de vapeur, pour élever la température de 1°, en la maintenant sous un volume tel qu'elle demeure saturée, malgré l'élévation de température ([1]).

Pour la vapeur d'eau, m est négatif. Cela signifie que, dans les conditions que nous venons de spécifier, au lieu d'absorber de la chaleur, elle en dégage. Si l'on n'enlève pas cette quantité de chaleur en excès, la vapeur comprimée se trouve, par le fait même, surchauffée. Inversement, la vapeur qui se détend absorbe de la chaleur. Quand la détente se produit dans une enceinte imperméable à la chaleur, elle ne peut donc s'opérer sans condensation partielle de la vapeur.

C'est ce que M. Hirn ([2]) a constaté par une expérience di-

([1]) On peut représenter l'état d'un poids fixe de vapeur saturée par une courbe construite en prenant pour abscisses les volumes v, pour ordonnées les forces élastiques maximum f et que M. Zeuner appelle *courbe d'une quantité de vapeur constante*. Cette courbe correspondrait, dans le cas de l'eau, à l'équation empirique $fv^n = \text{const.}$ avec $n = 1,0646$ (*Théorie mécanique de la chaleur*, p. 438).

([2]) HIRN, *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, p. 129.

recte. En obligeant la vapeur d'eau à se détendre dans un cylindre fermé par des glaces de verre, il a vu un nuage abondant se produire dès qu'on augmentait l'espace offert à la vapeur. Il a vérifié aussi que de la vapeur, parfaitement transparente sous la pression de 5^{atm}, devient complétement opaque dès qu'on ouvre un robinet de décharge qui permet à la vapeur de se détendre rapidement en refoulant l'air atmosphérique.

M. Hirn (¹) a constaté sur la vapeur d'éther le phénomène inverse. Elle se condense en partie quand on la comprime rapidement.

DENSITÉ DE LA VAPEUR D'EAU SATURÉE. — On peut calculer m au moyen de l'équation (5) en employant les données fournies par M. Regnault sur la chaleur de vaporisation totale, et porter les valeurs obtenues dans l'équation (3); on tirera alors de celle-ci les valeurs de $v' - v$ (²) et par suite les densités de la vapeur d'eau saturée. Voici la comparaison des valeurs ainsi calculées, et des résultats des expériences directes de Fairbairn et Tate (Iʳᵉ Partie, p. 192) :

Température.	Volume en mètres cubes de 1 kilogramme de vapeur d'eau saturée		
	observé.	calculé.	d'après la loi de Mariotte.
58°,21	8,27	8,23	8,38
77,49	3,71	3,69	3,79
92,66	2,15	2,11	2,18
117,17	0,941	0,947	0,991
131,78	0,604	0,619	0,654
144,74	0,432	0,437	0,466

Les nombres de la troisième colonne sont les nombres anciennement admis, que l'on obtenait en supposant que la loi de Mariotte s'applique aux vapeurs.

Pour calculer les nombres de la deuxième colonne on a dû faire intervenir : 1° les résultats des expériences de M. Regnault

(¹) HIRN, *Cosmos*, 12ᵉ année, t. XXII; 10 avril 1863.

(²) *Voir* dans ZEUNER, *Théorie mécanique de la chaleur* (Table I, colonne u, p. 575) la Table de 5° en 5° des valeurs de $v' - v$ calculées de cette manière.

sur la chaleur totale de vaporisation de l'eau; 2° les déterminations, faites par le même expérimentateur, des forces élastiques maximum de la vapeur d'eau. On doit rappeler que ces deux séries d'expériences sont absolument indépendantes l'une de l'autre, et qu'elles ont été réalisées par des méthodes tout à fait différentes et sans aucune préoccupation théorique. On admirera d'autant plus l'accord que présentent avec les mesures directes les résultats d'un calcul aussi détourné.

Existence du point et de la pression critiques. — La formule

$$(4) \qquad \frac{\lambda}{T} = \frac{1}{E}(v' - v)\frac{df}{d\tau}$$

fait dépendre λ de deux quantités variables dont l'une $\frac{df}{d\tau}$ est rapidement croissante dans l'intervalle des expériences, et dont l'autre $v' - v$ diminue à mesure que la température s'élève; λ ne peut devenir nul qu'à une température telle que l'on ait $v = v'$, c'est-à-dire que la vaporisation ne soit plus accompagnée d'aucun changement de volume : c'est ce que nous avons appelé la température critique (Ire Partie, p. 237). Celle-ci étant déterminée, la pression critique serait obtenue à l'aide des formules qui se rapportent à la force élastique f. Malheureusement les deux facteurs de λ n'ont été déterminés jusqu'ici que dans un intervalle trop restreint pour se prêter utilement à ces déterminations.

Vapeurs surchauffées. — Nos connaissances relativement aux vapeurs surchauffées sont extrêmement limitées. Nous avons vu que M. Regnault a déterminé leur chaleur spécifique moyenne sous pression constante, et qu'il l'a trouvée sensiblement invariable, sauf pour l'acide carbonique et le sulfure de carbone pour lesquels elle est croissante; d'autre part nous savons, d'après les recherches de Fairbairn et Tate, qu'on ne peut assimiler les vapeurs à des gaz parfaits, au point de vue de leur dilatation, qu'à partir d'une température très-éloignée de leur point de liquéfaction, et qui, pour la vapeur d'eau, par exemple, se trouve en dehors des limites des applications industrielles. Dans cet intervalle la chaleur spécifique sous volume

constant ne peut être invariable, si l'on admet avec M. Regnault l'invariabilité de la chaleur spécifique à pression constante : ce qu'il y a de plus probable, c'est que ces deux éléments varient l'un et l'autre, quoique pour l'eau les variations du premier soient certainement assez petites.

On ne possède, pour les vapeurs surchauffées, ni l'équation des lignes isothermes, ni celle des lignes adiabatiques. On se borne à donner, dans les Traités spéciaux, des formules empiriques, utiles aux ingénieurs pour le calcul des machines, mais jusqu'ici sans fondement théorique suffisant (1).

---

(1) En admettant que la chaleur spécifique de la vapeur d'eau sous pression constante est invariable, M. Zeuner trouve que cette vapeur est caractérisée par l'équation

$$pv = 50,933\,T - 192,50\,p^{\frac{1}{4}};$$

la pression p est supposée exprimée en kilogrammes par mètre carré ; la température T est la température absolue [ZEUNER, *Theorie der überhitzten Wasserdämpfe* (*Journal de la Société des ingénieurs allemands*, t. XI, 1867); *Ueber das Verhalten der überhitzten Wasserdämpfe* (*Civilingenieur*, t. XIII, 1867); *voir* aussi *Théorie mécanique de la chaleur*, p. 441]. M. Hirn (*Mémoire sur la Thermodynamique*, 1867) a donné une équation caractéristique analogue, mais dans le second membre de laquelle entre v au lieu de p. Ces formules approximatives prennent la forme de l'équation caractéristique des gaz, quand on y fait $v = \infty$ ou $p = 0$; elles donnent un degré d'approximation supérieur à celui que l'on obtenait par l'usage des lois de Mariotte et de Gay-Lussac autrefois employées. Il est à remarquer qu'elles sont en désaccord avec la formule

$$\frac{pv}{p_1 v_1} = 0,0595\sqrt{T},$$

déduite par M. Herwig de l'étude de la dilatation des vapeurs, dans le voisinage de leur saturation (*voir* Ire Partie, p. 195).

Au reste, M. Massieu [*Sur les fonctions caractéristiques des divers fluides et sur la théorie des vapeurs* (*Mémoires des Savants étrangers*, t. XXII)] a montré qu'on ne peut supposer invariable la chaleur spécifique C de la vapeur d'eau sous pression constante que pour de faibles surchauffes. Il serait plus exact de considérer C comme une fonction de la température

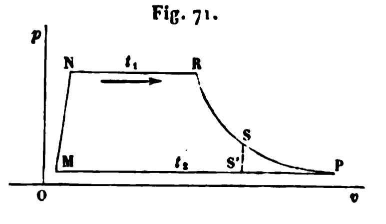
$$C = K - \frac{q}{T^n}.$$

K et q étant donc deux constantes. D'après cette formule, C diminuerait quand la température augmente et tendrait vers une valeur limite K ; C ne pourrait être considéré comme invariable qu'à une température assez élevée pour que la vapeur possédât toutes les propriétés des gaz parfaits.

CYCLE RÉALISÉ DANS LES MACHINES A VAPEUR. — Nous ne considérerons que le cas d'une machine à vapeur à simple effet, fonctionnant avec détente et condensation. Voici quel est le cycle des transformations subies par l'eau :

1° Puisée dans le condenseur à la température t_2, elle est échauffée dans la chaudière jusqu'à la température t_1 d'ébullition, et subit ainsi une faible augmentation de volume. Le point figuratif décrit la ligne MN (*fig.* 71).

Fig. 71.



2° L'eau est vaporisée à t_1 dans la chaudière, et introduite dans le corps de pompe, où elle agit d'abord à pleine pression. Le point figuratif se déplace de N en R.

3° Le corps de pompe est isolé de la chaudière, et la détente se produit, sans variation de chaleur. Nous supposerons qu'elle continue jusqu'à ce que le corps de pompe contienne un mélange de liquide et de vapeur à la température t_2 du condenseur. Le point figuratif parcourt l'arc RP.

4° Enfin on refoule le mélange dans le condenseur, à température constante t_2, jusqu'à le ramener entièrement à l'état liquide, sous son volume initial. Le point figuratif revient de P en M.

Le cycle considéré est réversible pourvu que le liquide et sa vapeur ne se trouvent jamais en contact qu'avec des corps dont la température diffère infiniment peu de la leur, c'est-à-dire pourvu que l'eau s'échauffe de t_2 à t_1 aux dépens de corps possédant toujours une température égale à la sienne, et que la détente s'effectue dans un corps de pompe imperméable à la chaleur.

Ces diverses conditions ne sont pas réalisées dans la pratique, même d'une manière approximative. L'eau, puisée dans le condenseur à la température t_2, est portée brusquement dans la chaudière, où elle s'échauffe jusqu'à la température t_1 aux dépens de corps dont la température diffère beaucoup de la sienne; et d'autre part on ne peut pousser la détente aussi loin que nous l'avons supposé, car il faudrait attribuer au corps de

pompe un volume par trop grand : on se borne à amener le mélange de liquide et de vapeur jusqu'à un certain volume OS inférieur à OP; sa température t' est alors supérieure à la température t_2 du condenseur avec lequel on le met subitement en relation. Pour ces divers motifs, le cycle représenté par les machines réelles n'est pas réversible.

Nous nous proposons de calculer le coefficient économique d'une machine à vapeur réversible réalisant le cycle MNRP. Pour cela, il faut évaluer : 1° la quantité de chaleur absorbée de M en N et de N en R, ce qui ne présente aucune difficulté. En effet, de M en R l'eau absorbe sa chaleur de vaporisation totale entre t_2 et t_1

$$(1) \qquad Q = C(t_1 - t_2) + \lambda_1.$$

2° Mais il faut évaluer aussi la quantité de chaleur restituée de P en M.

Pour cela nous observerons que de R en P la vapeur se détend suivant une ligne adiabatique [1], et avec condensation partielle.

Soit x le poids de vapeur non condensée : la quantité de chaleur restituée de P en M est

$$(2) \qquad Q' = x\lambda_2,$$

et le coefficient économique est

$$(3) \qquad \frac{Q - Q'}{Q} = \frac{C(t_1 - t_2) + \lambda_1 - x\lambda_2}{C(t_1 - t_2) + \lambda_1}.$$

---

(1) Il serait très-intéressant d'avoir l'équation des lignes adiabatiques RP, relatives à un mélange de liquide et de vapeur. M. Rankine (*A Manual of the Steam Engine*, p. 385) a proposé la forme de fonction $pv^n = \text{const.}$ avec $n = 1,111$, et M. Grashof a plus tard admis la même formule avec $n = 1,140$ (*Bulletin de la Société des Ingénieurs allemands*, t. VIII, p. 151).

M. Zeuner (*Théorie mécanique de la chaleur*, p. 330) établit que l'on peut, dans la limite des mélanges pratiques d'eau et de vapeur, faire usage de la formule de Rankine, seulement en prenant pour n une valeur variable $n = 1,035 + 0,100x$; x désigne la proportion initiale de vapeur dans le mélange. Pour $x = 1$, c'est-à-dire quand la vapeur est primitivement saturée, $n = 1,135$. C'est sensiblement la valeur donnée par M. Grashof. La valeur donnée par M. Rankine correspondrait à $x = 0,76$.

Pour déterminer x, on se fondera sur ce que le cycle considéré est réversible; par suite, d'après le principe de Carnot,

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

On a approximativement pour le terme de l'intégrale correspondant à la portion MN du cycle

$$\int_{T_2}^{T_1} \frac{C dT}{T} = C L \frac{T_1}{T_2},$$

et, rigoureusement, pour les termes correspondant à NR et PM,

$$\frac{\lambda_1}{T_1} \quad \text{et} \quad \frac{-x\lambda_2}{T_2};$$

le terme qui se rapporte à RP est nul, puisque cette ligne est adiabatique; x est donc déterminé par la relation

$$(4) \qquad C L \frac{T_1}{T_2} + \frac{\lambda_1}{T_1} - \frac{x\lambda_2}{T_2} = 0.$$

L'expression du coefficient économique devient, quand on y remplace x par sa valeur tirée de l'équation (4),

$$\frac{Q-Q'}{Q} = \frac{\lambda_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1} + C\left(T_1 - T_2 - T_2 L \frac{T_1}{T_2}\right)}{\lambda_1 + C(T_1 - T_2)}.$$

Le calcul montre que la valeur ainsi obtenue se rapproche beaucoup du coefficient économique maximum; mais, dans la pratique des machines à vapeur, on s'en écarte davantage, par suite de la perte de travail correspondant à l'aire SS′P, supprimée par la détente incomplète, et des pertes de chaleur inévitables. Jamais, dans les bonnes machines, cet écart ne dépasse 25 pour 100.

Les anciens calculs, faits en admettant que la détente de la vapeur n'amène pas de condensation partielle, et en appliquant à la vapeur les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, avaient d'abord conduit les mécaniciens à attribuer au coefficient éco-

nomique des machines à vapeur une valeur trop faible, inférieure même de beaucoup au résultat des expériences que M. Hirn a faites pour évaluer directement ce coefficient sur les machines industrielles.

Pour tout ce qui concerne la description des machines, nous renverrons le lecteur aux Traités spéciaux de Mécanique appliquée.

CHAPITRE X.

DISSOLUTION.

Dissolution des corps solides. — Sursaturation. — Congélation des dissolutions salines. — Mélanges réfrigérants. — Phénomènes thermiques accompagnant le mélange des liquides.

Dissolution des gaz. — Interprétation des lois de Dalton. — Sursaturation des solutions gazeuses. — Chaleur latente de dissolution. — Absorption des gaz par les corps solides.

Application de la Théorie mécanique de la chaleur aux phénomènes de la dissolution. — 1° Cas des gaz. — 2° Cas des solides.

DISSOLUTION DES CORPS SOLIDES. — On appelle *coefficient de solubilité* d'un corps solide le poids maximum de ce solide qui peut être dissous par 1kg du dissolvant, à la température que l'on considère. En général, quand la température s'élève, le coefficient de solubilité diminue, mais on ne s'est pas préoccupé jusqu'ici de représenter sa variation par des formules de quelque généralité : on s'est contenté de figurer les résultats des expériences par des courbes construites en prenant pour abscisses les températures et pour ordonnées les coefficients de solubilité correspondants. On trouvera dans les Traités de Chimie les *courbes de solubilité* des principaux sels dans l'eau.

Le phénomène de la dissolution est accompagné d'une absorption de chaleur latente, ce qui le rapproche de la fusion; remarquons toutefois que la quantité de chaleur absorbée ne dépend pas seulement du poids du corps dissous, mais encore de la quantité du dissolvant employé. La dissolution d'un solide est en effet une opération assez complexe, qu'on peut envisager comme une fusion accompagnée de la diffusion du liquide produit dans la masse du dissolvant.

SURSATURATION. — Le corps dissous n'étant maintenu à l'état liquide que par la présence du dissolvant, si l'on évapore celui-ci, le corps dissous revient à l'état solide. Il en est de même quand on refroidit la dissolution, saturée à chaud, d'un corps dont la solubilité croît avec la température. Dans les deux cas le corps *cristallise*.

D'ailleurs la solidification des corps dissous présente les mêmes particularités que celle des corps fondus; à la surfusion correspond la *sursaturation*.

L'expérience relative à la sursaturation du sulfate de soude est aujourd'hui tout à fait classique. On fait bouillir 100^{gr} d'eau avec 400^{gr} de sulfate de soude dans un tube que l'on ferme à la lampe (*fig.* 72) et qu'on abandonne à la température ordinaire. La cristallisation ne se produit pas, et cependant la dissolution froide peut contenir jusqu'à huit fois plus de sel qu'elle n'en dissoudrait à la température où elle se trouve.

Fig. 72.

Mais, si l'on vient à briser la pointe du tube, toute la masse liquide se prend subitement en un magma de cristaux entrelacés. En même temps il y a dégagement de chaleur latente, et la température s'élève assez pour faire bouillir de l'éther placé dans un petit tube qu'on plonge au milieu de la masse. Cette dernière expérience réussit mieux encore avec une dissolution sursaturée d'acétate de soude : la température peut alors monter à 55°.

M. Gernez [1] a fait une étude toute particulière du phénomène de la sursaturation. Il a reconnu que l'introduction, dans un liquide sursaturé, d'un cristal de même espèce que ceux qui peuvent se former en provoque la solidification immédiate, tandis qu'un cristal d'une autre espèce demeure sans action. Ainsi, avec le sulfate de soude, il se dépose quelquefois à chaud des cristaux de sulfate à 7 équivalents d'eau, $NaO, SO^3 + 7HO$, qui occupent le fond du tube, et au contact desquels le liquide

(1) GERNEZ, *Annales de l'École Normale*, 1re série, t. III, p. 167 et 2e série, t. V, p. 9.

froid, contenant l'hydrate à 10 équivalents $NaO, SO^3 + 10HO$ (sulfate de soude ordinaire), demeure sursaturé.

Quand on brise la pointe du tube et que l'air se précipite à l'intérieur, il entraîne presque nécessairement des parcelles cristallines demeurées sur les parois du tube, et alors le sulfate de soude se solidifie.

On peut faire cesser la sursaturation en introduisant dans le liquide un cristal isomorphe avec la substance dissoute. Ainsi le sulfate de soude $NaO, SO^3 + 10HO$ fait cristalliser le chromate de soude $NaO, CrO^3 + 10HO$. La forme cristalline a donc dans ces phénomènes une importance à peu près exclusive; on peut s'en assurer par l'expérience suivante : il existe deux tartrates de soude et d'ammoniaque qui diffèrent, quand ils sont dissous, par la propriété de faire tourner, l'un vers la droite, l'autre vers la gauche, le plan de polarisation de la lumière, et, quand ils sont cristallisés, par une facette hémiédrique placée à droite ou à gauche. Si on les mêle, qu'on en prépare une solution sursaturée et qu'on y introduise un petit cristal de l'un ou l'autre de ces deux sels, on détermine aussitôt et exclusivement la solidification de ce sel, tandis que l'autre demeure dissous.

Quelque puissante que soit l'action exercée par l'introduction dans la liqueur d'une forme cristalline identique à celle du corps dissous, elle ne constitue pourtant pas le moyen unique de rompre l'équilibre instable des solutions sursaturées. Un certain nombre de solutions cristallisent sous l'influence d'actions mécaniques, spécialement quand on frotte vivement deux corps au sein du liquide; et, dans tous les cas, il suffit, pour provoquer la solidification, d'un refroidissement poussé assez loin.

Congélation des dissolutions salines. — Tout le monde sait que les solutions salines ne se congèlent pas à la température de zéro. Blagden (¹) avait trouvé, dès 1788, que l'abaissement du point de congélation de certaines dissolutions salines est proportionnel à la quantité de sel dissous. Cette loi a été l'objet d'études nombreuses, parmi lesquelles nous signalerons

(¹) Blagden, *Philosophical Transactions*, 1788, p. 143 et 311.

celles de Despretz ([1]), de MM. Rossetti ([2]), de Coppet ([3]) et Rüdorff ([4]). Nous avons déjà indiqué en passant (*voir* Ire Partie, p. 63 et 64) le résultat des expériences de Despretz et de M. Rossetti. Les recherches plus étendues de M. Rüdorff conduisent aux conclusions suivantes :

1° La loi de Blagden est exacte pour certains sels, tels que les chlorures de potassium, d'ammonium, etc.

2° Pour d'autres sels, le rapport $\frac{C}{p}$ de l'abaissement C du point de congélation à la quantité p de sel dissous croît toujours avec p. M. Rüdorff croit pouvoir expliquer cette différence en admettant que dans le premier cas le sel dissous existe à l'état anhydre dans la dissolution; tandis que dans le second la substance dissoute est un hydrate à proportions définies.

3° Enfin certains sels, le chlorure de sodium par exemple, ne peuvent être rangés dans aucune de ces deux catégories; il en résulterait, d'après M. Rüdorff, que l'état du sel dissous change avec le degré de concentration.

Les recherches récentes de M. Guthrie ([5]), en confirmant d'une manière générale la manière de voir de M. Rüdorff, ont jeté une certaine lumière sur la question. Ses études ont porté d'abord sur les solutions de sel marin.

Quand on soumet au refroidissement une solution étendue de sel, la glace commence à se former à une température d'autant plus basse que le poids de sel dissous est plus grand; mais c'est de l'eau pure qui se congèle, ainsi que l'avaient déjà annoncé Tyndall ([6]) et Faraday ([7]). La liqueur se concentre donc, à mesure que la température s'abaisse, et à — 22° elle se prend en masse. Sa composition correspond alors à la for-

---

([1]) DESPRETZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXX, p. 5, et t. LXXIII, p. 296.

([2]) ROSSETTI, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVII, p. 370.

([3]) DE COPPET, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, p. 366. t. XXV, p. 502; t. XXVI, p. 98.

([4]) RUDORFF, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVII, p. 480.

([5]) GUTHRIE, *Philosophical Magazine*, janvier et avril 1875; septembre 1876.

([6]) TYNDALL, *Philosophical Transactions*, t. CXLVIII, p. 210.

([7]) FARADAY, *Proceedings of the royal Society*, t. X, p. 440.

mule $NaCl + 10HO$, et sa teneur en sel anhydre est de 23,8 pour 100.

Les choses se passent d'une tout autre manière quand on soumet à l'action du froid une solution concentrée de sel marin. On obtient alors, à une température suffisamment basse, des cristaux de chlorure de sodium bihydraté $NaCl + 2HO$, et par conséquent la liqueur perd de sa concentration jusqu'à — 22°; la portion non encore solidifiée possède justement la composition $NaCl + 10HO$, et se prend en masse par le refroidissement.

On s'explique l'ensemble de ces faits, en admettant l'existence d'un *cryohydrate* (¹) de sel marin à 10 équivalents d'eau, solide au-dessous de — 22°, et subissant à cette température la fusion aqueuse que certains hydrates définis, l'acide borique par exemple, ne subissent qu'à très-haute température.

M. Guthrie pense que l'existence du cryohydrate $NaCl + 10HO$ permet de rendre compte des particularités que présente l'emploi du mélange réfrigérant de neige et de sel marin. La température produite par le mélange serait justement — 22°, c'est-à-dire la température de fusion du cryohydrate; de telle sorte que le degré de froid obtenu serait indépendant, dans de larges limites, de la proportion et de la température initiale des corps mêlés. Contrairement à l'opinion généralement admise jusqu'ici, M. Guthrie a démontré qu'on peut d'avance refroidir la glace et le sel à — 15°, sans en retirer aucun avantage : la température du mélange ne s'abaisse pas au-dessous de — 22°.

Ces faits ne sont pas particuliers au sel marin. Tous les sels étudiés par M. Guthrie lui ont fourni des cryohydrates, contenant en général beaucoup plus d'eau que les hydrates des mêmes sels jusqu'alors connus. L'iodure de potassium, que l'on ne connaît qu'à l'état anhydre, donne un cryohydrate à 8,5 équivalents d'eau : le sulfate de soude en donnerait un à 165 équivalents.

Les liquides peuvent aussi fournir des cryohydrates : le cryohydrate d'alcool, solide à — 34°, correspond à la formule $C^4H^6O^2 + 8HO$. La dissolution aqueuse saturée d'éther se

(¹) Hydrate de congélation.

solidifie à — 2° en une masse homogène, combustible avec une flamme très-pâle.

MÉLANGES RÉFRIGÉRANTS. — La dissolution proprement dite est toujours accompagnée d'une absorption de chaleur (1) : c'est ce qui a toujours lieu pour la dissolution des sels hydratés et quelquefois pour celle des sels anhydres. Ainsi, pour produire un abaissement notable de la température, on se borne souvent à faire un mélange d'eau et de sulfate de soude du commerce $NaO, SO^3 + 10HO$, ou d'eau et d'azotate d'ammoniaque AzH^4O, AzO^5. Les mélanges réfrigérants les plus simples appartiennent à cette catégorie.

Mais, dans un grand nombre de cas, la dissolution est accompagnée d'une combinaison, effectuée avec dégagement de chaleur. Il y a donc deux causes agissant en sens inverse, le changement d'état physique et la combinaison; et, suivant que l'une ou l'autre l'emporte, l'effet résultant est un abaissement ou une élévation de température. Ainsi le mélange d'acide sulfurique et de neige produit une élévation de température de 90° quand on emploie 4 parties d'acide pour 1 de neige, et un abaissement de — 20° quand on a pris 4 parties de neige pour 1 d'acide. C'est l'action frigorifique qui doit dominer dans tous les mélanges réfrigérants de cette deuxième espèce.

Nous signalerons parmi les mélanges les plus employés : 1° celui de 8 parties de sulfate de soude pour 5 d'acide chlorhy-

---

(1) R. BOYLE (*Historia experimentalis de frigore*, Lond. 1665, et *Transactions philosophiques*, n° 15) avait déjà remarqué l'abaissement de température qui accompagne la dissolution du sel ammoniac dans l'eau, et l'abaissement plus considérable qui résulte du mélange de la neige avec les acides ou les sels. Mais c'est surtout au siècle suivant que Réaumur (*Mémoires de l'Académie*, 1734), Fahrenheit et un grand nombre d'autres savants indiquèrent la composition et l'usage des mélanges réfrigérants usuels (*voir* le *Dictionnaire de Gehler*, article KUNSTICHE KALTE, t. X, p. 853 et suivantes).

Il convient encore de signaler les recherches de Walker (*Transactions philosophiques*, t. LXXIX, 2e Partie, p. 199) qui parvint à congeler le mercure, même en été, et celles de Fourcroy et Vauquelin (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIX, p. 281), de Guyton-Morveau (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXIX, p. 290), et de Tralles (*Journal de l'École Polytechnique*, 1er Cahier, p. 123).

que; 2° le mélange de glace et de sel marin, dont nous avons dié les propriétés dans l'article précédent; 3° enfin le mége de 4 parties de chlorure de calcium pour 3 de neige, qui duit un abaissement de température de —51°.

PHÉNOMÈNES THERMIQUES ACCOMPAGNANT LE MÉLANGE DES LIQUIDES. — Le mélange de deux liquides est souvent accompagné d'une variation de volume, et d'une absorption ou d'un gagement de chaleur. Ces phénomènes complexes ont été diés avec beaucoup de soin par MM. Bussy et Buignet ([1]). us empruntons à leur Mémoire le tableau suivant :

Mélange.	Température initiale.	Température finale.	Variation de température.
50 alcool 50 sulfure de carbone	21°,90	16°,30	— 5°,60
50 chroroforme 50 sulfure de carbone	21,60	16,60	— 5,00
50 éther 50 sulfure de carbone	21,40	17,85	— 3,55
50 éther 50 alcool	23,40	20,20	— 3,20
50 essence de térébenthine. 50 alcool	22,40	22,00	— 2,40
50 essence de térébenthine. 50 sulfure de carbone	21,60	19,40	— 2,20
50 acide acétique 50 eau distillée	16,00	14,80	— 1,20
50 éther 50 essence de térébenthine.	22,60	22,00	— 0,60
50 chloroforme 50 alcool	20,10	23,00	+ 2,90
50 alcool 50 eau distillée	22,00	29,30	+ 7,30
50 éther 50 chloroforme	22,00	36,40	+14,40

([1]) BUSSY et BUIGNET, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IV, 5.

On voit que le phénomène thermique change de signe suivant les liquides. Il y a donc ici deux causes agissant en sens contraire, comme dans le mélange d'un solide et d'un liquide : la diffusion qui absorbe de la chaleur, la combinaison (quand elle est possible) qui en dégage. Le phénomène change de signe suivant que l'un ou l'autre des deux effets l'emporte.

Quant au changement de volume, c'est une contraction dans le cas d'un mélange d'eau et d'alcool (dégagement de chaleur) ou d'alcool et d'éther (absorption de chaleur); une dilatation dans le cas du mélange d'alcool et de sulfure de carbone (absorption de chaleur). Il n'y a donc pas de relation simple entre le sens dans lequel s'effectuent le changement de volume et la variation de température, et à plus forte raison entre la grandeur des deux éléments.

Rapprochons des phénomènes précédents l'élévation de température qui accompagne l'imbibition du charbon par divers liquides, tels que l'alcool, le brome, etc. Avec le brome, M. Melsens [1] a obtenu une élévation de température de 97°.

DISSOLUTION DES GAZ. — Nous n'étudierons ici que le cas où il n'y a pas de combinaison chimique proprement dite entre le gaz dissous et le liquide. Dans ce cas la dissolution à température constante est régie par les lois connues de Dalton [2].

1° Le volume de gaz dissous par l'unité de volume du liquide, mesuré sous la pression finale exercée par le gaz, est une quantité constante. On l'appelle *coefficient de solubilité*.

2° Plusieurs gaz mêlés se dissolvent comme s'ils étaient seuls.

Ajoutons que le coefficient de solubilité d'un gaz décroît quand la température s'élève. M. Bunsen [3] a représenté les coefficients de solubilité α par des fonctions paraboliques de la température

$$\alpha = \alpha_0 - at + bt^2.$$

(1) MELSENS, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. III, p. 522.

(2) DALTON, *Memoirs of litt. and philos. Soc. of Manchester*, 2e série, t. Ier, p. 284, et t. V, p. 11. *System of Chemical Philosophy*, t. Ier, p. 198.

(3) BUNSEN, *Méthodes gazométriques*, trad. Schneider, p. 156 et suiv.

Ainsi le coefficient de solubilité des gaz varie en sens contraire du coefficient de solubilité des solides. Il est aisé de s'en rendre compte, si l'on remarque que l'élévation de température rapproche les solides et éloigne les gaz de la température normale à laquelle ils existent à l'état liquide, indépendamment de l'action du dissolvant.

INTERPRÉTATION DES LOIS DE DALTON. — Nous avons étudié précédemment (1re Partie, p. 230) les tensions de vapeur des mélanges liquides. La dissolution d'un gaz n'est que le mélange d'un liquide (le dissolvant) dont la tension de vapeur à la température ordinaire est médiocre avec un liquide (le gaz liquéfié) doué d'une tension de vapeur énorme. Ajoutons que les lois de Dalton ne s'appliquent exactement qu'aux gaz dont la solubilité est faible ou médiocre, de sorte que le poids de gaz dissous est toujours une fraction très-petite du poids du dissolvant. Soit, par exemple, le protoxyde d'azote dont le coefficient de solubilité dans l'eau est égal à 1 à la température de 7°; la solution saturée contient environ $\frac{1}{500}$ de son poids de gaz liquéfié.

Nous avons vu que, dans un mélange de liquides qui se dissolvent, la tension de vapeur du liquide le plus volatil se trouve abaissée, et décroît avec la proportion de ce dernier d'après une loi complexe; mais, quelle que soit cette loi, la tension de vapeur variera proportionnellement au poids du liquide le plus volatil, tant que la proportion de ce dernier sera suffisamment petite. Or c'est là justement ce que nous offrent la plupart des dissolutions de gaz. Soit, par exemple, une dissolution de protoxyde d'azote : 1° la tension de vapeur du protoxyde liquide à + 7° est de 50^{atm}; elle n'est plus que d'une atmosphère dans la solution saturée : elle a donc été réduite à la $\frac{1}{50}$ partie de sa valeur; 2° la tension du protoxyde d'azote dans la liqueur non saturée est proportionnelle au poids de protoxyde d'azote dissous : c'est l'énoncé même de la première loi de Dalton, et les considérations précédentes nous en fournissent l'interprétation.

Dans un mélange ternaire d'eau et de deux gaz dissous, sans action chimique l'un sur l'autre à l'état gazeux, on peut admettre que, vu leur faible proportion, l'action réciproque des

gaz dissous est négligeable par rapport à l'action qu'exerce sur eux le dissolvant; les tensions de vapeur des deux gaz liquéfiés seront donc les mêmes que si chacun d'eux était seul. C'est la seconde loi de Dalton.

SURSATURATION DES SOLUTIONS GAZEUSES (¹). — Quand on élève la température d'une solution de gaz ou qu'on diminue la pression exercée à sa surface par le gaz soluble, une portion du gaz dissous se dégage, conformément aux lois de Dalton. En réalité beaucoup de solutions gazeuses demeurent sursaturées, et ne perdent l'excès de gaz qu'elles contiennent que d'une manière très-lente, et exclusivement par leur surface libre. C'est une véritable évaporation.

On peut faire dégager ce gaz sous forme de bulles et d'une manière rapide, soit en exerçant au sein du liquide une action mécanique convenable, par exemple en frottant une baguette de verre contre une des parois du vase qui contient la liqueur sursaturée, soit par l'introduction au sein du liquide d'une bulle gazeuse qui joue, par rapport au gaz retenu dans la dissolution, le rôle d'un espace vide.

On évite la présence antérieure de bulles de gaz libre sur la paroi du vase, en dissolvant celle-ci superficiellement par des lavages à la potasse, à l'eau distillée bouillante et à l'alcool, comme nous l'avons indiqué pour les expériences sur l'ébullition. Cela fait, on peut, ainsi que l'a montré M. Gernez, conserver, dans le vide de la pompe à mercure, une solution d'acide carbonique saturée à 2°,5; ou maintenir à la température de 20° et sous la pression atmosphérique une solution d'ammoniaque saturée à zéro, sous la même pression, sans qu'une seule bulle se dégage de l'intérieur du liquide ou le long des parois. Mais on provoque instantanément une ébullition rapide soit par un courant de bulles d'air microscopiques ou par l'introduction d'un corps solide non privé d'air : en un mot, on peut répéter avec succès, pour faire cesser la sursaturation, toutes les expériences que nous avons signalées dans l'étude du retard de l'ébullition.

(¹) GERNEZ, *Annales de l'École Normale*, 2ᵉ série, t. IV, p. 311 et suivantes.

Le phénomène que nous étudions n'est en effet qu'un cas particulier de l'ébullition d'un mélange liquide, et doit présenter les mêmes conditions générales que l'ébullition d'un liquide unique. Il n'y a jusqu'ici d'autre différence qu'en ce qui concerne les actions mécaniques, dont l'efficacité directe pour produire l'ébullition, dans les liquides privés de gaz, n'a pas été établie, peut-être parce qu'on n'a pas réalisé d'expériences à une température suffisamment éloignée du point normal d'ébullition.

CHALEUR LATENTE DE DISSOLUTION. — La dissolution d'un gaz dans l'eau est comparable à la condensation d'une vapeur; aussi est-elle accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable, sensible surtout dans le cas des gaz très-solubles, comme l'ammoniaque par exemple. La quantité de chaleur dégagée dépend à la fois de la nature du gaz dissous et de la quantité du dissolvant.

Les méthodes calorimétriques ordinaires se prêtent assez aisément aux mesures des chaleurs latentes de dissolution. Le gaz, après avoir pris dans un serpentin entouré d'eau la température du calorimètre, est absorbé par une quantité de liquide pesée d'avance et dont on détermine l'élévation de température à la manière ordinaire. Des mesures de ce genre ont été effectuées par de nombreux expérimentateurs, mais leurs résultats auraient besoin d'être réunis, coordonnés et discutés dans leur ensemble.

ABSORPTION DES GAZ PAR LES CORPS SOLIDES. — Nous avons constaté, à propos de l'ébullition, la singulière adhérence que les gaz ont pour la plupart des parois solides; mais cette adhérence est surtout remarquable dans le cas des solides poreux comme le charbon. Ce dernier corps absorbe certains gaz liquéfiables, l'ammoniaque par exemple, en telle quantité qu'on ne saurait admettre que ces corps demeurent à l'état gazeux dans les pores du charbon. Aussi cette absorption est-elle accompagnée d'un dégagement de chaleur extrêmement considérable qui, d'après M. Favre (1), est de beaucoup supérieur à la chaleur

(1) Favre, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. Ier.

latente de liquéfaction des gaz considérés : il se produirait donc une sorte de combinaison du gaz liquéfié et du solide avec dégagement de chaleur. Les gaz réputés permanents, comme l'oxygène et l'hydrogène, quand on les fait absorber par le charbon, produisent aussi une élévation de température. On a vu, dans les poudrières, des amas de charbon pulvérisé s'enflammer spontanément à l'air humide, par suite de l'absorption de la vapeur d'eau, et des gaz constituants de l'atmosphère.

APPLICATION DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR AUX PHÉNOMÈNES DE LA DISSOLUTION.

On peut envisager les propriétés thermiques d'un mélange de deux corps sous l'aspect suivant. Les deux corps possédaient, avant le mélange, une dilatabilité par la chaleur et une compressibilité propres, représentées par les équations caractéristiques

$$(1) \qquad F(p, v, t) = 0, \quad F_1(p, v, t) = 0.$$

Si le mélange n'était accompagné de la production d'aucun travail interne, les équations (1) subsisteraient pour les corps mélangés. Mais, en général, il n'en est pas ainsi, puisque, comme nous l'avons vu, le mélange est accompagné d'une variation de volume et d'un changement de température.

Pour représenter les propriétés thermiques nouvelles dont chacun des deux corps jouit après le mélange, on peut, fictivement, les considérer comme distincts et attribuer à chacun d'eux une nouvelle fonction caractéristique

$$(2) \qquad \varphi(p, v, t) = 0, \quad \varphi_1(p, v, t) = 0.$$

Si les fonctions (2) étaient données, on pourrait faire subir à chacun des corps mêlés le cycle de transformations que l'on veut étudier, et les effets thermiques ou mécaniques produits seraient la somme des effets individuels relatifs à chacun des deux corps.

La détermination des fonctions φ est généralement irréalisable. Nous allons voir cependant quelle peut être leur utilité quand l'une d'elles peut être déterminée.

I. **CAS DES GAZ** [1]. — Considérons un gaz parfait dont le coefficient de solubilité est α. Soient u le volume du liquide saturé de gaz, v le volume occupé par le gaz au-dessus du liquide, p sa pression. Le liquide contient un volume de gaz αu mesuré sous la pression p; la totalité du gaz, dissous et non dissous, occuperait donc sous cette pression le volume $v + \alpha u$; comme, d'ailleurs, les gaz parfaits obéissent aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on a la relation

$$(3) \qquad \frac{p(v + \alpha u)}{T} = \mu;$$

μ représente une constante. L'équation (3) peut être considérée comme l'équation caractéristique φ relative au gaz en solution saturée. Elle remplace l'équation F

$$(4) \qquad \frac{pv}{T} = \mu,$$

caractéristique du gaz parfait isolé.

C'est qu'en effet, en présence du liquide qui le dissout, le gaz cesse d'être un gaz parfait, et nous nous proposons en premier lieu d'établir que, quand on remplace l'équation caractéristique (4) par l'équation (3), le travail interne correspondant à une transformation à température constante cesse d'être nul.

Le liquide pouvant être considéré comme incompressible, relativement au gaz, le volume u est constant. Quand on fait subir au volume v la variation dv, la quantité de chaleur absorbée dQ correspond à la production d'un travail extérieur pdv et à une variation d'énergie intérieure dU. On a donc

$$(5) \qquad dQ = \frac{1}{E} p\,dv + dU.$$

Nous supposons d'ailleurs la température invariable et, par suite, en désignant par l la chaleur latente correspondant au

[1] Cette manière de traiter le problème de la dissolution des gaz est due à M. Moutier (*Éléments de Thermodynamique*, p. 156). Nous ne l'avons modifiée que dans la forme.

mode particulier de dilatation du gaz représenté par l'équation (3), on a aussi

$$(6) \qquad dQ = l\,dv.$$

En égalant les seconds membres des équations (5) et (6), on obtient l'expression suivante de dU

$$(7) \qquad dU = \left(l - \frac{p}{E}\right) dv.$$

L'application du principe de Carnot donne d'ailleurs pour un corps quelconque (*voir* p. 142*)

$$(8) \qquad l = \frac{1}{E}\,T\,\frac{dp}{dT};$$

on a donc enfin

$$(9) \qquad dU = \frac{1}{E}\left(T\,\frac{dp}{dT} - p\right) dv.$$

Dans cette formule la dérivée partielle $\frac{dp}{dT}$ se rapporte au cas où le volume est constant. Différentions, dans cette hypothèse, la formule (3) et remarquons que le coefficient de solubilité α est indépendant de la pression, c'est-à-dire que l'on a

$$\frac{d\alpha}{dp} = 0;$$

nous trouverons

$$(10) \qquad T\,\frac{dp}{dT} - p = -\,Tp\,\frac{u}{v + \alpha u}\,\frac{d\alpha}{dT}$$

et par suite

$$(11) \qquad dU = -\frac{1}{E}\,Tp\,\frac{u}{v+\alpha u}\,\frac{d\alpha}{dT}\,dv = -\frac{1}{E}\,\mu T^2\,\frac{u}{(v+\alpha u)^2}\,\frac{d\alpha}{dT}\,dv.$$

dU ne saurait être nul que si l'on avait $\frac{d\alpha}{dT} = 0$. Ainsi la dissolution d'un gaz dans un liquide ne serait accompagnée d'aucun travail interne du gaz, si le coefficient de solubilité de celui-ci était constant à toute température.

'our tous les gaz connus $\frac{d\alpha}{dT}$ est négatif, et l'énergie interne gaz diminue par la dissolution (dv négatif).

Íous ne nous sommes occupés jusqu'ici que du gaz; quant liquide, sa fonction caractéristique F_1, qui est devenue φ_1 le fait de la dissolution, a varié d'une manière qui nous inconnue, mais dont nous n'avons pas à nous préoccuper ıous nous bornons à considérer : 1° des transformations à ıpérature constante, car la quantité de chaleur absorbée par liquides, soumis à de telles transformations, est néglible dans des limites très-étendues; 2° des cycles fermés, la quantité de travail effectuée dans ces conditions par un ıide est négligeable, tant qu'il n'éprouve pas de vaporisation ısible. Dans les deux cas nous pouvons donc nous borner à ısidérer la chaleur évoluée par le gaz dissous.

Bornons-nous à considérer une transformation opérée à ıpérature constante. On a, d'après les équations (5) et (11),

$$dQ = \frac{1}{E}\left[p\,dv - \frac{u\mu T^2}{(v+\alpha u)^2}\frac{d\alpha}{dT}\right]. \quad)$$

premier terme de cette expression représente le travail erne de dissolution, le second le travail interne [1].

La valeur de dQ s'intègre sans difficulté, et donne pour la leur absorbée, quand le gaz passe de la pression p à la presn p_1,

$$Q = \frac{1}{E}\mu T L\frac{p}{p_1} - \frac{1}{E}uT(p-p_1)\frac{d\alpha}{dT}. \quad)$$

Nous savons que $\frac{d\alpha}{dT}$ est négatif pour tous les gaz connus. en résulte que si $p < p_1$, c'est-à-dire si le gaz se dissout l'effet d'une augmentation de la pression, la quantité Q est

[1] La formule (12) présente à peu près le même degré d'exactitude que la ıule (3). Quand α est très-grand, la formule actuelle serait insuffisante, on ne pourrait pas considérer u comme invariable; M. Moutier donne une ıule plus approchée, mais qui ne serait pas applicable non plus, quand la ıule (3) ne s'applique plus elle-même.

la somme de deux quantités négatives : il y a dégagement de chaleur, ainsi que nous l'avons constaté directement.

II. CAS DES SOLIDES. — Nous allons appliquer à l'étude de la dissolution des solides les mêmes principes qui nous ont servi pour la dissolution des gaz. Nous ignorons à peu près complètement, dans le cas actuel, ce qu'étaient et ce que deviennent les fonctions caractéristiques ; mais nous pouvons étudier aisément les variations de chaleur qui accompagnent un changement d'état à température constante.

1° *Dissolution saturée* (¹). — Considérons une dissolution saturée à la température T. Quand un poids $d\varpi$ de liquide s'évapore, une quantité $d\varpi'$ de solide se dépose. Nous supposons que $\frac{d\varpi'}{d\varpi} = c$ est toujours une quantité assez petite, ce qui est le cas le plus fréquent : c est le coefficient de solubilité à T.

Supposons d'abord que le poids $d\varpi$ de liquide *pur* s'évapore à la température T. Il absorbera une quantité de chaleur dq dont l'expression, fournie par le principe de Carnot, est (voir formule (4) du Chapitre précédent)

$$dq = \frac{1}{E} T (v' - v) \frac{dF}{dT} d\varpi$$

ou, comme le volume v du liquide est négligeable par rapport au volume v' de la vapeur, sensiblement

$$dq = \frac{1}{E} T v' \frac{dF}{dT} d\varpi.$$

Si d'autre part le poids $d\varpi'$ de sel *fondu* à température T se solidifiait, il dégagerait une quantité de chaleur $\lambda_T d\varpi'$, en désignant par λ_T la chaleur latente de fusion à T.

Considérons maintenant l'évaporation du poids $d\varpi$ de liquide saturé de sel : la quantité de chaleur absorbée par le liquide devient

$$dq' = \frac{1}{E} T (v'_1 - v_1) \frac{df}{dT} d\varpi,$$

(¹) La méthode que nous employons est due à M. Moutier (voir *Journal de Physique*, t. Iᵉʳ, p. 30).

où v'_1 et v_1 sont les nouveaux volumes occupés par l'unité de poids de vapeur et de liquide, f la force élastique maximum de la vapeur émise par la dissolution. Si l'on admet que la vapeur obéit à la loi de Mariotte, ce qui n'est pas très-loin de la vérité, on a

$$v'_1 = v' \frac{F}{f};$$

d'ailleurs v_1 est négligeable, de sorte que l'on a

$$dq' = \frac{1}{E} T v' \frac{F}{f} \frac{df}{dT} d\varpi.$$

En même temps le solide passe, du volume occupé par le liquide de poids $d\varpi$, au volume qui correspond à la solidification normale, et dégage, outre la chaleur de dilatation correspondante, sa chaleur latente de fusion $\lambda_T d\varpi'$.

A basse température, les propriétés des vapeurs sont sensiblement celles des gaz parfaits, et le travail interne, correspondant au passage de la vapeur de la pression f à la pression F, est négligeable.

Considérons alors un cycle fermé, composé de la manière suivante : le poids $d\varpi$ de vapeur d'eau, sous la pression F, et le poids $d\varpi'$ de solide sont mis en présence à T. 1° On condense la vapeur, et on liquéfie le solide à T; 2° on fait ensuite diffuser le corps fondu dans la vapeur liquéfiée; 3° on évapore le poids $d\varpi$ de liquide, d'où il résulte que le poids $d\varpi'$ de solide se dépose; 4° enfin on comprime la vapeur de manière à la ramener à la pression F. Les deux corps sont revenus à l'état initial en parcourant un cycle fermé, et, comme la température n'a pas changé, le coefficient économique est nul. Soit dQ la chaleur absorbée par la diffusion du solide liquéfié dans le dissolvant; on aura, en écrivant que l'évolution calorifique totale est nulle,

$$\frac{1}{E} T v' \frac{dF}{dT} d\varpi - \lambda_T d\varpi' - \frac{1}{E} T v' \frac{F}{f} \frac{df}{dT} d\varpi + \lambda_T d\varpi' - dQ = 0,$$

$$(14) \qquad \left\{ \begin{aligned} dQ &= \frac{1}{E} T v' \left(\frac{dF}{dT} - \frac{F}{f} \frac{df}{dT} \right) d\varpi \\ &= \frac{1}{E} T v' F \left(\frac{1}{F} \frac{dF}{dT} - \frac{1}{f} \frac{df}{dt} \right). \end{aligned} \right.$$

Si, au lieu de se borner à considérer l'évaporation d'un poids $d\varpi$ de liquide, on passe au cas de l'évaporation d'une quantité finie ϖ, F et f demeurent constants, et l'on a, en intégrant,

$$(15)\qquad Q = \frac{1}{E} T v' F \frac{d}{dT}\left(\log \frac{F}{f}\right) \varpi.$$

Cette formule a été trouvée par Kirchhoff (¹).

D'après cette formule, Q est positif quand on a $F > f$, c'est-à-dire quand la tension de vapeur du liquide se trouve diminuée par le fait de la dissolution, ce qui est le cas général. Il faut donc fournir de la chaleur au solide fondu pour le diffuser dans le liquide. La chaleur absorbée par l'acte de la dissolution est donc supérieure à la chaleur latente de fusion du solide à la même température. On ne possède pas de données expérimentales suffisantes pour vérifier cette prévision théorique, au moins sur un certain nombre d'exemples particuliers.

2° *Dissolution non saturée.* — Dans ce dernier cas, il n'y a pas dépôt de sel. L'équation (14) représente toujours la quantité de chaleur absorbée par la diffusion; mais, comme f change avec la concentration de la liqueur, cette équation ne peut être intégrée d'une manière générale.

Wüllner (²) a constaté que, pour le sel marin par exemple, et pour une solution de composition constante, $\frac{F}{f}$ est indépendant de la température T (Ire Partie, p. 231). Il résulte de là que l'addition d'une quantité d'eau quelconque à la dissolution n'est accompagnée de la production d'aucun phénomène thermique particulier. Pour d'autres substances $\frac{F}{f}$ est variable, et par suite dQ n'est pas nul pour le passage d'une solution déterminée à une solution plus étendue du même sel.

(¹) KIRCHHOFF, *Annales de Poggendorff*, t. CIII, p. 177.
(²) WÜLLNER, *Annales de Poggendorff*, t. CXXIX, p. 353.

CHAPITRE XI.

CHANGEMENTS D'ÉTAT CHIMIQUES.
PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA THERMOCHIMIE.

Analogie des changements d'état chimiques et des changements d'état purement physiques. — Dissociation. — Application de la Théorie mécanique de la chaleur au phénomène de la dissociation. — Allotropie. — — Tensions de transformation. — Réactions chimiques.
Principes fondamentaux de la Thermochimie. — Variation de la chaleur de combinaison avec la température. — Historique. — Expériences de Lavoisier et de Rumford; de Despretz et de Dulong. — Expériences de MM. Favre et Silbermann. — Corps formés avec absorption de chaleur. — Vérification expérimentale des principes de Thermochimie. — Résultats divers. — Combinaisons par voie humide. — Principe du travail maximum.

Analogie des changements d'état chimiques et des changements d'état purement physiques. — Ce qui caractérise un *changement d'état physique*, comme la fusion ou la solidification, c'est un changement de toutes les propriétés physiques, accompagné d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur. Ces caractères généraux se retrouvent dans toutes les *réactions* de la Chimie, à cette différence près qu'un changement d'état physique s'opère le plus souvent sur une substance unique dont la *composition* demeure inaltérée, tandis que, dans une réaction chimique, le concours de plusieurs substances qui s'unissent, se séparent, ou échangent leurs parties constituantes est indispensable. A cela près, nous allons retrouver, jusque dans leurs moindres détails, les phénomènes que nous avons étudiés dans les Chapitres précédents.

DISSOCIATION. — On dit qu'un corps composé se dissocie lorsqu'il éprouve une décomposition partielle, limitée par la pression qu'exerce sur le corps composé l'élément gazeux qui résulte de sa décomposition. Ainsi le carbonate de chaux, maintenu dans un bain-marie de zinc en ébullition à la température de 1040°, se décompose partiellement en chaux vive et acide carbonique, jusqu'à ce que la pression exercée par ce gaz soit de 520^{mm}. Alors la décomposition cesse, mais pour reprendre aussitôt que l'on vient à diminuer la pression exercée par l'acide carbonique. Inversement, si l'on chauffe de la chaux vive à 1040° en présence de l'acide carbonique, sous la pression atmosphérique par exemple, l'acide carbonique est absorbé tant que la pression est supérieure à 520^{mm}, et cesse de l'être dès qu'elle atteint cette valeur limite. On résume cette double expérience en disant que le carbonate de chaux possède à 1040° une *tension de dissociation* égale à 520^{mm}.

M. H. Sainte-Claire Deville(¹), qui a découvert les phénomènes de dissociation, a fait ressortir l'étroite analogie qui les rapproche de ceux de la vaporisation : la tension de dissociation joue ici le même rôle que la tension maximum des vapeurs dans le cas précédent; la seule différence à signaler, c'est que la vapeur émise par le corps dissocié n'a pas la même composition chimique que celui-ci.

En général, la tension de dissociation croît avec la température, comme la force élastique maximum des vapeurs. Ainsi M. Debray (²), à qui l'on doit de belles études sur la dissociation du carbonate de chaux, a établi que cette tension est de 520^{mm} à 1040°, de 85^{mm} à 860° (température d'ébullition du cadmium), et qu'elle est, à 440°, trop faible pour être susceptible de mesure. A très-haute température, la tension de dissociation du carbonate de chaux devient certainement égale à la pression de l'atmosphère, et alors la décomposition de cette substance s'opérerait complétement dans une atmosphère indéfinie d'acide carbonique à 760^{mm}. On ne peut s'empêcher de

(¹) *Voir* les *Leçons sur la dissociation professées devant la Société chimique*, p. 56; 1864.

(²) DEBRAY, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 603.

comparer entre eux, d'une part, le phénomène physique de l'ébullition sous pression constante et, d'autre part, la décomposition complète d'un corps, se produisant avec une tension de dissociation fixe, à une température invariable.

De même qu'une quantité d'eau limitée peut se vaporiser complétement, à basse température, dans un espace où l'on maintient une faible pression, de même la décomposition complète d'une quantité limitée d'un corps dissociable peut s'effectuer à une température où la tension de dissociation est à peine sensible, pourvu qu'on fasse le vide au-dessus de lui. Comme un courant d'air sec active la vaporisation de l'eau, de même un courant de gaz étranger active la dissociation, et par le même mécanisme.

Le phénomène de la dissociation paraît être d'une assez grande généralité, tout au moins pour les corps formés avec dégagement de chaleur : sa découverte a permis d'expliquer bien des faits particuliers, tels que l'efflorescence et la déliquescence des sels, l'influence de la pression dans certaines actions chimiques, la volatilisation apparente de substances fixes, plusieurs réactions attribuées à des actions de masse, etc.

Mais nous n'avons à envisager la dissociation qu'au point de vue général et physique, et nous nous bornerons à compléter le parallèle que nous avons tracé entre la dissociation et la vaporisation, en étudiant les circonstances particulières au premier de ces deux phénomènes.

1° Nous savons que la tension maximum de la vapeur d'un liquide obéit à des lois différentes, suivant qu'il est seul ou mélangé à d'autres. Dans le premier cas, cette tension est indépendante de la quantité de liquide déjà vaporisée; tandis que, dans un mélange de plusieurs liquides qui se dissolvent, la tension varie d'une manière continue avec la composition centésimale du liquide, et par suite avec le poids de liquide évaporé. La tension de dissociation d'un composé AB peut aussi présenter deux cas différents : 1° il n'y a pas d'autre composé de A et de B que AB; alors la tension de dissociation est constante, quelle que soit la proportion de AB décomposée, et le phénomène est comparable à la vaporisation d'un liquide unique.

2° Il existe un deuxième composé (AB) contenant une moindre

quantité de l'élément gazeux A ; et dans ce cas la tension de dissociation de AB conserve une valeur constante F, supérieure à celle de (AB) jusqu'à ce que le résidu de la dissociation offre précisément la composition (AB). Une fois cette limite atteinte, la tension de dissociation tombe subitement à la valeur caractéristique de (AB). Les sels efflorescents, étudiés par M. Debray [1], les chlorures ammoniacaux, étudiés par M. Isambert [2], présentent ce phénomène de discontinuité, que l'on ne retrouve pas dans la vaporisation des mélanges liquides.

3° La tension de vapeur d'un liquide augmente toujours avec la température, et finit par devenir supérieure à la pression de l'atmosphère. Il n'en est pas nécessairement de même de la tension de dissociation. Le sesquichlorure de silicium, étudié par MM. Troost et Hautefeuille [3], commence à se dissocier vers 350°; sa tension de dissociation augmente rapidement avec la température jusque vers 700°, où elle paraît atteindre un maximum; au-dessus de cette température elle diminue, et vers 1200 ou 1300° le sesquichlorure de silicium est très-stable. M. Ditte [4] est arrivé à des résultats analogues dans l'étude des acides sélénhydrique et tellurhydrique.

Les composés qui se dissocient sont généralement formés avec dégagement de chaleur, et par suite leur décomposition absorbe de la chaleur, comme la vaporisation.

APPLICATION DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR AU PHÉNOMÈNE DE LA DISSOCIATION [5]. — Les raisonnements que nous avons faits pour appliquer les deux principes fondamentaux de la Théorie mécanique de la chaleur au phénomène de la vaporisation peuvent être répétés ici sans modification et conduisent

---

(1) DEBRAY, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, p. 194.

(2) ISAMBERT, *Thèse de doctorat* (*Annales de l'École Normale*, 1re série, t. V, p. 129).

(3) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 563.

(4) DITTE, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV, p. 980.

(5) MOUTIER, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXII, p. 759, et *Éléments de Thermodynamique*, p. 144.

aux mêmes formules. On a donc en premier lieu

$$(1) \qquad L = \frac{1}{E} T (v' - v) \frac{dp}{dt}.$$

L est la chaleur latente de décomposition à la température T, sous la pression constante p; v le volume de l'unité de poids du composé dissociable, et v' la somme des volumes des éléments dissociés. L'un au moins des corps résultant de la dissociation étant gazeux, v peut être considéré comme négligeable, et v' se réduit sensiblement au volume du gaz dégagé par la décomposition complète de 1^{kg} du composé.

$v' - v$ est positif; quand $\frac{dp}{dt}$ sera positif, c'est-à-dire que la tension de dissociation croîtra avec la température, L sera positif, c'est-à-dire qu'il faudra fournir de la chaleur au corps pour le dissocier. C'est le cas général. Pour les corps dont la tension de dissociation présente un maximum (le sesquichlorure de silicium par exemple), la chaleur latente de combinaison doit être nulle à la température du maximum, et négative au-dessus. Cette conséquence de la Théorie de la chaleur mériterait d'être vérifiée par l'expérience.

La deuxième formule, fournie par la Théorie de la chaleur, est

$$(2) \qquad \frac{L}{T} = C_1 - \gamma_1 + \frac{dL}{dT};$$

C_1 et γ_1 sont les quantités de chaleur absorbées respectivement, et pour une élévation de température de 1°, par 1^{kg} du composé et 1^{kg} de ses éléments supposés maintenus à la tension variable de dissociation.

Les relations (1) et (2) permettraient de calculer L et $\frac{dL}{dT}$ si l'on possédait les données expérimentales nécessaires.

ALLOTROPIE. — TENSIONS DE TRANSFORMATION. — La fusion et la volatilisation ne sont pas les seuls changements d'état que la chaleur puisse provoquer dans un corps de composition chimique invariable. Certains corps peuvent encore se transformer d'une variété solide, amorphe ou cristallisée, en une

autre variété solide, liquide ou gazeuse, différant de la première par sa chaleur spécifique et l'ensemble de ses propriétés physiques.

Ainsi on connaît actuellement quatre variétés de soufre solide qui sont :

Le soufre amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone;
Le soufre mou;
Le soufre cristallisé { prismatique (cinquième système cristallin); octaédrique (quatrième système).

On connaît aussi quatre variétés de phosphore :

Le phosphore ordinaire;
Le phosphore blanc;
Le phosphore noir;
Le phosphore rouge.

Citons encore, parmi les corps simples qui présentent des transformations analogues, le sélénium, le carbone, le bore, le silicium et enfin l'oxygène, dont l'ozone est une variété allotropique. Quant aux corps composés et particulièrement aux composés organiques, ils fournissent des exemples d'allotropie bien plus nombreux encore.

Les diverses variétés d'une même substance peuvent exister simultanément dans un large intervalle de température. Quelquefois il est possible de provoquer à volonté la formation exclusive de l'une ou l'autre de ces variétés, en modifiant convenablement les circonstances de leur production. Ainsi le soufre, précipité chimiquement, est de la variété amorphe et insoluble dans le sulfure de carbone; le soufre dissous dans ce réactif cristallise en octaèdres à la température ordinaire, tandis que le soufre surfondu donne toujours des cristaux prismatiques, même à la température ordinaire, quand on provoque sa solidification par une action mécanique. Enfin M. Gernez (1) a obtenu simultanément dans une même masse de soufre surfondu des cristaux prismatiques et octaédriques : le liquide

(1) GERNEZ, *Journal de Physique*, t. V, p. 279.

était contenu dans un tube en U; dans l'une des branches du tube on introduisait un cristal prismatique, dans l'autre un cristal octaédrique et chacun d'eux donnait exclusivement naissance à des cristaux de son espèce.

En général, il y a une des variétés du corps allotropique qui est stable à la température ordinaire et dans laquelle toutes les autres se transforment avec dégagement de chaleur. Ainsi le soufre prismatique, même préparé à froid, se transforme lentement en cristaux octaédriques de dimensions microscopiques; il en est de même du soufre mou, et dans les deux cas il y a dégagement de chaleur. Mais toutes les variétés de soufre chauffées à 270° se transforment en soufre mou, et les cristaux octaédriques de soufre se changent à 100° en chapelets de petit cristaux prismatiques.

Tensions de transformation. — Mais si l'on ne peut rien dire de général, dans l'état actuel de la Science, sur les transformations allotropiques qui s'effectuent à l'état solide ou liquide, il n'en est pas de même quand la transformation se produit à une température où l'une au moins des variétés du corps considéré existe à l'état gazeux. Les phénomènes qui se produisent alors offrent la plus grande analogie avec les phénomènes de dissociation. Nous prendrons comme exemple la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge étudiée par MM. Troost et Hautefeuille (¹).

On sait que le phosphore ordinaire liquéfié se transforme rapidement et complétement en phosphore rouge à la température de 280°; mais sa vapeur se transforme aussi d'une manière lente en phosphore rouge, et cette dernière transformation est limitée. Elle s'arrête quand la vapeur de phosphore exerce sur le phosphore transformé une certaine pression P, inférieure à la tension maximum F de la vapeur de phosphore ordinaire à la même température. On désigne cette pression P sous le nom de *tension de transformation* du phosphore ordinaire en phosphore rouge. MM. Troost et Hautefeuille ont obtenu

---

(¹) Troost et Hautefeuille, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXVI, p. 76 et 219.

pour les valeurs correspondantes de P et de F les valeurs suivantes :

Température.	F.	P.
°	atm	
360..............	3,2	0,12
440..............	9,5	1,75

Au-dessus de 440° les déterminations de la tension maximum F deviennent de plus en plus incertaines; mais on a pu continuer à mesurer les tensions de transformation jusqu'à 577°; à cette température on a $P = 56^{atm}$.

La tension de transformation joue dans ces phénomènes le même rôle que joue la tension de dissociation dans les décompositions limitées. Les équations développées à propos de la dissociation conservent ici leur application ([1]).

RÉACTIONS CHIMIQUES. — La combinaison de deux corps n'est pas seulement caractérisée par la proportion dans laquelle ils s'unissent, mais encore par le dégagement d'une certaine quantité de chaleur positive ou négative, nommée *chaleur de combinaison*. Quand le composé formé se détruit dans des conditions identiques à celles qui lui ont donné naissance, il absorbe de nouveau sa chaleur de combinaison. A ce point de vue, la combinaison et la décomposition sont des changements d'état inverses, au même titre que la condensation ou la volatilisation d'un corps de composition invariable.

Les réactions chimiques sont, en général, des phénomènes plus complexes que la simple combinaison de deux éléments. On sait qu'elles peuvent consister soit en échanges d'éléments jouant le même rôle dans des combinaisons analogues (doubles décompositions), soit en systèmes de combinaisons ou de décompositions simultanées. Elles s'opèrent en général entre des corps liquides ou dissous.

([1]) Signalons encore la transformation du cyanogène en paracyanogène (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXI, p. 735 et 795) et celle de l'acide cyanique en cyamélide (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 1345), étudiées aussi par M. Troost, et qui offrent les mêmes caractères généraux.

Certaines réactions s'opèrent de telle sorte qu'il ne reste plus rien des corps primitivement mis en présence. Ainsi l'acide sulfurique et la potasse disparaissent complétement en donnant du sulfate de potasse et de l'eau ; le zinc précipite complétement le cuivre d'une solution de sulfate de cuivre, et il n'y a pas non plus de limite aux doubles décompositions, conformément aux lois de Berthollet, lorsque l'un au moins des corps qui en résultent se précipite ou se dégage à l'état gazeux. Mais, dans d'autres cas, il s'établit entre les corps réagissants et les produits de la réaction un certain équilibre qui limite la réaction directe par la réaction inverse. Ainsi l'action d'un acide sur un alcool fournit un éther composé, dont la proportion dans la liqueur augmente avec le temps, mais ne peut dans aucun cas dépasser une certaine limite, dépendant de la nature de l'acide et de l'alcool mis en présence. Ce fait important a été établi par M. Berthelot.

Dans tous les cas, chaque réaction chimique complète ou limitée, instantanée ou progressive, demeure caractérisée par l'absorption ou le dégagement d'une certaine quantité de chaleur, et le phénomène thermique change de signe lorsque, toutes les circonstances extérieures demeurant les mêmes, on se borne à renverser le sens dans lequel la réaction s'accomplit.

PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA THERMOCHIMIE. — Le principe de l'équivalence s'applique aussi bien aux réactions chimiques qu'aux phénomènes qui font l'objet des études ordinaires des physiciens. On peut donc affirmer :

1° *Que la chaleur dégagée dans une réaction chimique mesure la somme des travaux physiques et chimiques accomplis dans cette réaction.*

Par travail physique on entend ici le travail correspondant aux dilatations, aux changements d'état physique de toute nature qui sont la condition de la réaction ; le travail chimique est le travail produit dans l'acte même des combinaisons ou décompositions dont la réaction se compose.

2° *Quand un système de corps passe d'un état initial donné à un même état final, la quantité de chaleur dégagée est*

indépendante des états intermédiaires par lesquels passent les divers corps du système, à la condition expresse qu'il n'y ait pas eu production de travail extérieur, ou que celui-ci demeure de même dans les divers cas que l'on considère.

Il résulte immédiatement de ces propositions les corollaires suivants :

1° Soient trois corps A, B, C; si la combinaison de A et de B est accompagnée d'un dégagement de chaleur positif ou négatif Q_{ab}, celle de B et de C d'un dégagement de chaleur Q_{bc}, la combinaison de A et de C produira un dégagement de chaleur Q_{ac} :

$$Q_{ac} = Q_{ab} + Q_{bc},$$

chacune de ces quantités étant prise avec le signe qui lui convient.

2° Quand un système de corps part d'états initiaux distincts pour arriver à un état final identique ou réciproquement, la différence des quantités de chaleur dégagées est égale à la quantité de chaleur qui se dégagerait si le système passait directement du premier état initial (ou final) au second.

VARIATION DE LA CHALEUR DE COMBINAISON AVEC LA TEMPÉRATURE. — Son expression est identique à celle de la variation de la chaleur latente de fusion ou de vaporisation. Désignons par C la chaleur spécifique vraie de l'un quelconque des corps qui se combinent, par C' celle de l'un quelconque des corps résultant de la combinaison. On a, d'après les principes de la Théorie mécanique de la chaleur, et en désignant par Q_t, Q_T les chaleurs de combinaison à t° et T°,

$$Q_t - Q_T = \Sigma \int_t^T C'dt - \Sigma \int_t^T C dt.$$

HISTORIQUE. — EXPÉRIENCES DE LAVOISIER, DE RUMFORD, DE DESPRETZ ET DE DULONG. — L'application des principes qui précèdent à l'étude des chaleurs de combinaison forme l'objet principal de la *Thermochimie*.

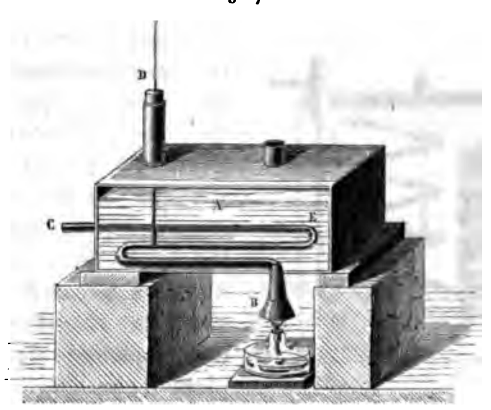
On mesure directement la chaleur dégagée dans une combinaison ou dans une réaction chimique, quand il est possible

de la produire isolément dans l'enceinte d'un calorimètre; mais le plus souvent on est obligé de déduire les chaleurs de combinaison d'une série de déterminations calorimétriques séparées, se rapportant à des réactions différentes. Nous indiquerons par la suite quelques exemples.

La recherche des chaleurs de combinaison est d'ailleurs de beaucoup antérieure aux théories modernes sur l'équivalence de la chaleur et de l'énergie. Lavoisier ([1]) chercha le premier à mesurer la chaleur dégagée pendant les actions chimiques, et en particulier pendant la combustion de l'hydrogène et du charbon. Il faisait brûler un poids déterminé de ces substances au milieu de son calorimètre et mesurait la quantité de glace fondue; mais tous les nombres qu'il obtint sont trop faibles. Il aurait, en effet, fallu ramener à zéro les produits de la combustion au sein même du calorimètre, et les laisser échapper à l'extérieur sans vitesse.

Rumford ([2]) reprit ces mesures avec un calorimètre spécial

Fig. 73.



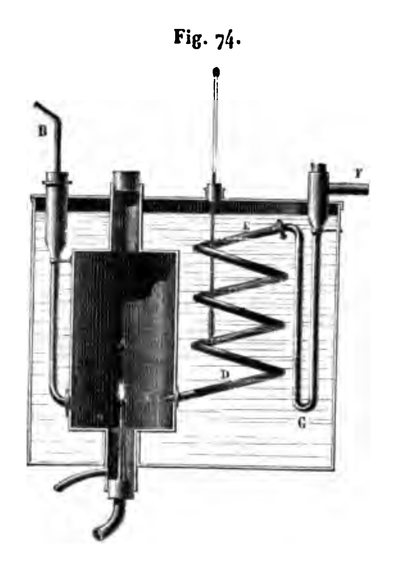
(*fig.* 73), composé d'une caisse en cuivre mince pleine d'eau et contenant un large serpentin BEC dont les deux extrémités étaient ouvertes dans l'air : il plaçait sous la première B, qui

([1]) Lavoisier, *Œuvres*, t. II, p. 313.
([2]) Rumford, *Nicholson's Journal*, 1812.

était évasée, le foyer qu'il voulait étudier, et les produits de la combustion, entraînant avec eux la chaleur dégagée, circulaient dans l'intérieur et sortaient par EC, après avoir pris la température de l'eau. Il employait la méthode de compensation et calculait, par la formule ordinaire, la chaleur cédée au calorimètre par un poids donné du combustible. Comme évidemment l'appareil ne recevait pas toute la chaleur développée par la combustion, les résultats devaient être et furent, en effet, trop faibles.

Despretz (1) perfectionna l'appareil de Rumford. Il faisait brûler le combustible au milieu d'un creuset de platine qui recevait un courant continuel d'oxygène, et d'où les produits formés s'échappaient par un serpentin. Tout le système plongeait entièrement dans un calorimètre plein d'eau, qui absorbait et mesurait la totalité de la chaleur développée. A peu près à la même époque, Dulong s'occupa du même sujet. Ses expériences n'ont point été publiées de son vivant, mais le résumé des mesures fut retrouvé dans ses papiers, et M. Cabart (2), qui l'avait aidé dans ses recherches, fit connaître la forme du calorimètre employé, et donna quelques détails sur la manière dont les expériences étaient conduites. L'appareil se composait d'une chambre à combustion A plongée dans un vase plein d'eau (*fig.* 74). L'oxygène y arrivait par le conduit B; les produits s'échappaient par un serpentin DEGF où les uns se condensaient et par où les autres se rendaient dans un gazomètre, pour être ensuite me-

Fig. 74.



(1) DESPRETZ, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVI, p. 337.
(2) CABART, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. VIII, p. 183.

surés et analysés. Dans les cas où le combustible était un métal, on ne pouvait mesurer le poids de ce métal brûlé. On s'est contenté d'exprimer la chaleur dégagée par la fixation de 1^lit ou de 1^gr d'oxygène. Nous donnons ici les résultats de Dulong.

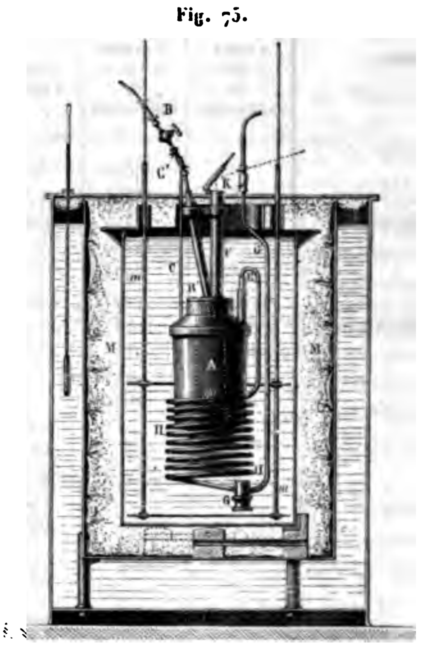
COMBUSTIBLE.	CALORIES PRODUITES PAR			
	1 LITRE de vapeur du combustible.	1 GRAMME de vapeur du combustible.	1 LITRE d'oxygène.	1 GRAMME d'oxygène.
Hydrogène	3106	34601	6212	4325
Gaz des marais	9587	13350	4793	3337
Oxyde de carbone	3130	2490	6260	4358
Gaz oléfiant	15338	12203	5113	3560
Alcool absolu	14375	6962	4792	3336
Charbon	3929	7295	3929	2735
Essence de térébenthine	70607	11567	5043	3511
Éther	31335	9431	5256	3659
Huile d'olive	"	9862	"	"
Soufre	"	2601	"	2600
Fer	"	"	6216	4327
Étain	"	"	6508	4531
Cuivre	"	"	3722	2591
Antimoine	"	"	5484	3818
Zinc	"	"	6577	5275
Cobalt	"	"	5721	3983
Nickel	"	"	5323	3706

EXPÉRIENCES DE MM. FAVRE ET SILBERMANN (¹). — 1° *Chaleurs le combustion.* — On doit à MM. Favre et Silbermann des nesures très-nombreuses et très-exactes qui ont été pour insi dire le point de départ de la Thermochimie. L'appareil mployé par ces savants (*fig.* 75) est analogue au précédent. a chambre à combustion A est en cuivre doré; elle reçoit 'oxygène par deux tubes CC', BB'; le premier, qui commuique avec un gazomètre, la maintient pleine de gaz à la

(¹) FAVRE et SILBERMANN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, . XXXIV.

pression ordinaire; le second BB′, terminé par un orifice étroit, souffle sur le combustible. Les produits s'écoulent au dehors par un serpentin EHGG′ ou se condensent dans une boîte G. Les corps que l'on veut brûler sont placés, s'ils sont liquides, dans des lampes à mèche d'amiante; s'ils sont solides, dans des vases de forme particulière; et, quand ils

Fig. 75.



sont gazeux, on les fait arriver par le tube BB′. Dans tous les cas, on les enflamme dans l'air et on les introduit rapidement dans la chambre, qu'on ferme ensuite par un couvercle à vis. Comme il est nécessaire de surveiller l'opération pour l'activer ou la ralentir, un tube KF, fermé par des lames d'alun et de verre et qui est muni d'un miroir incliné K, permet de voir à l'intérieur.

Enfin cette chambre est placée dans un calorimètre fermé, plein d'eau et qui contient un agitateur *mm*. Toutes les pièces de l'appareil sont évaluées *en eau*.

La durée d'une combustion étant souvent très-longue, il fallait se préoccuper tout spécialement d'abord de diminuer et ensuite de calculer exactement la chaleur perdue par le rayonnement. A cet effet, le calorimètre était poli extérieurement, placé dans un vase MM, et l'intervalle était rempli par une peau de cygne garnie de son duvet. Pour éviter enfin les variations brusques de la température atmosphérique, tout cet appareil était plongé dans une dernière enceinte pleine d'eau. Pendant chaque minute, le calorimètre perdait par son refroidissement une fraction de degré $\Delta\theta$ qui était proportionnelle à l'excès $\theta - t$ de sa température sur celle de l'eau extérieure, et on la calculait par la formule de Newton

$$\Delta\theta = A(\theta - t).$$

Les expériences de MM. Favre et Silbermann comptent parmi les meilleures déterminations que l'on possède. Nous indiquerons avec quelque détail les principaux résultats qu'ils ont obtenus. Voici d'abord les *chaleurs de combustion* des corps simples, c'est-à-dire le nombre de calories produites par 1^{gr} de ces substances, en prenant pour calorie la chaleur nécessaire pour élever 1^{gr} d'eau de $1°$.

Chaleur de combustion des corps simples.

Hydrogène avec l'oxygène	34462,0
Hydrogène avec le chlore	23783,3
Charbon de bois	8080,0
Charbon de sucre	8039,8
Charbon des cornues	8047,3
Graphite naturel	7796,6
Graphite des hauts-fourneaux	7762,3
Diamant	7770,1
Soufre natif	2261,8
Soufre cristallisé récemment	2258,6
Soufre fondu depuis sept ans	2116,8
Soufre mou	2258,0

La chaleur de combustion de l'hydrogène, déduite de six expériences très-concordantes, est 34462^{cal}. Dulong avait trouvé 34601.

L'expérience présente des difficultés avec le charbon. On veut mesurer la chaleur qu'il dégage en se transformant en acide carbonique; mais, pendant sa combustion, il produit toujours une petite quantité d'oxyde de carbone, et conséquemment il faut ajouter à la chaleur C, recueillie par le calorimètre, celle que l'on obtiendrait en brûlant l'oxyde de carbone qui s'est formé. Pour cela on déterminait, en analysant les produits, le poids P' d'oxyde de carbone qu'ils contenaient; on le multipliait par sa chaleur de combustion qui est 2403^{cal}, et $C + 2403\,P'$ représentait la chaleur totale que la combustion aurait produite si le charbon avait été entièrement transformé en acide carbonique. Par suite de cette correction, justifiée par les principes développés précédemment, la chaleur de combustion du carbone s'est trouvée plus grande dans les mesures de MM. Favre et Silbermann que dans celles de Dulong.

On voit d'ailleurs que les diverses variétés de carbone, à un égal degré de pureté chimique, dégagent des quantités de chaleur inégales et d'autant plus grandes que la densité du combustible est moindre. On pourrait en déduire la quantité de chaleur nécessaire pour produire la transformation, que nous ne savons pas exécuter, d'une variété de charbon dans une autre. La même observation s'applique au soufre.

2° *Corps formés avec absorption de chaleur.* — Il résulte de ces expériences et de celles de Dulong qu'une quantité considérable de chaleur est dégagée toutes les fois qu'un corps simple et l'oxygène s'unissent par combustion vive; mais certaines combinaisons oxygénées, qui s'obtiennent par des moyens détournés, sont accompagnées d'une absorption de chaleur. Thenard (¹) avait déjà remarqué que la décomposition de l'eau oxygénée en eau et oxygène dégage de la chaleur; et MM. Favre et Silbermann ont constaté que, dans ce cas, 1^{g} d'oxygène mis en liberté produit 1303^{cal}. Ils ont admis, conformément aux principes de la Thermochimie, qu'en se combinant à l'eau pour la suroxyder, ce gramme d'oxygène absorberait justement 1303^{cal}.

Le protoxyde d'azote peut être décomposé par la chaleur en

(¹) Thenard, *Traité de Chimie*, t. II, article *Eau oxygénée*.

oxygène et en azote. A ce moment il dégage de la chaleur. MM. Favre et Silbermann l'ont démontré de la manière suivante : ils brûlaient dans leur appareil un poids donné de charbon enfermé dans une corbeille métallique. Au centre de cette corbeille passait un tube infusible, où l'on faisait circuler du protoxyde d'azote qui était chauffé par le charbon et se décomposait en partie. La chaleur totale produite était la somme de celle qui était due à la combustion du charbon et de celle qui provenait de la décomposition du gaz ; la première pouvait être calculée, retranchée du total observé, et le reste donnait le nombre de calories dégagées par la décomposition du gaz. On trouva $1090^{cal},5$ pour chaque gramme d'oxygène mis en liberté; conséquemment, $1090^{cal},5$ doivent être absorbées pendant la combinaison de 1^{gr} d'oxygène avec l'azote.

On a cru pendant longtemps que les chaleurs de combustion devaient suivre des lois simples analogues à celles des chaleurs spécifiques. Il n'en est rien, et cela est facile à concevoir si l'on remarque que les phénomènes de combinaison sont extrêmement complexes. Prenons pour exemple la formation de l'eau par la combustion de l'hydrogène : 1° les deux gaz s'unissent; 2° ils se condensent dans le rapport de 3 à 2 pour constituer de la vapeur d'eau; 3° cette vapeur passe à l'état liquide. Or il est évident que ces trois actions qui se superposent doivent développer des chaleurs qui s'ajoutent, et c'est la somme de ces chaleurs que l'on mesure. En analysant de la même manière l'acte de combinaison de deux solides, le soufre et le charbon par exemple, on peut dire : 1° qu'ils passent à l'état gazeux, ce qui absorbe de la chaleur; 2° qu'ils se combinent, ce qui en dégage; 3° que le sulfure formé repasse à l'état liquide, ce qui rend libre sa chaleur latente; par conséquent, le nombre de calories définitivement produites n'est qu'une différence entre des actions inverses. C'est précisément ce qu'exprime le premier principe de la Thermochimie, que nous avons énoncé ci-dessus.

3° *Vérification expérimentale des principes de la Thermochimie.* — On peut, par des systèmes de mesures convenablement dirigées, vérifier, dans des cas particuliers, les principes qui servent de base au calcul des chaleurs de combinaison.

Nous choisirons les exemples suivants, empruntés aux recherches de MM. Favre et Silbermann.

I. Quand on brûle 1^{gr} de charbon dans l'oxygène, il produit 8080^{cal}; mais il en donne 11158 quand il brûle dans le protoxyde d'azote. Si notre hypothèse est vraie, la différence 3078 entre ces deux nombres représente la chaleur dégagée par la décomposition du protoxyde d'azote employé à brûler 1^{gr} de charbon; d'où l'on conclut que, pour décomposer une quantité de ce gaz contenant 1^{gr} d'oxygène, il faudrait

$$3078\,\frac{C}{20} = 3078\,\frac{6}{16} = 1139^{cal}.$$

Or l'expérience directe a donné 1090,5.

II. Quand on dissout 1^{gr} de zinc dans l'acide sulfurique étendu : 1° l'eau se décompose et l'hydrogène est dégagé, ce qui absorbe un nombre de calories que j'appelle a; 2° l'oxygène se combine avec le zinc, ce qui dégage x calories; 3° enfin l'oxyde de zinc anhydre se dissout dans l'acide et développe une quantité de chaleur que l'on peut déterminer par une expérience directe et qui est égale à $335^{cal},54$. On trouve que la chaleur totale dégagée dans cette triple action est égale à $567^{cal},90$. On a donc

$$-a + x + 335^{cal},54 = 567^{cal},90,$$
$$x - a = 232^{cal},36.$$

On recommence cette expérience en remplaçant l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique; rien n'est changé que la chaleur de combinaison de l'oxyde de zinc avec l'acide. L'expérience directe prouve qu'elle est égale à $274^{cal},31$ et que le nombre total de calories, développées par la dissolution de 1^{gr} de zinc dans l'acide chlorhydrique, est $503^{cal},80$. On doit avoir, comme précédemment,

$$x - a = 503,80 - 274,31 = 229,49.$$

Les deux valeurs de $x - a$ sont donc égales dans les deux cas considérés, comme on devait le supposer *a priori*.

4° *Résultats divers.* — 1° En général, la combustion d'un composé ne dégagera pas la même quantité de chaleur que le

ferait la combustion de ses éléments s'ils étaient libres. En effet, au moment où ils se sont combinés, ces éléments ont dégagé $\pm C$ calories, et quand on vient ensuite à brûler le composé dans l'oxygène, ils redeviennent d'abord libres et reprennent la chaleur de combinaison $\pm C$; puis ils brûlent et dégagent le nombre de calories K qu'ils donneraient s'ils étaient brûlés isolément. La chaleur de combustion de ce composé sera donc $K - (\pm C)$; elle pourra être supérieure, égale ou inférieure à celle de ses éléments, suivant que $(\pm C)$ sera négatif, nul ou positif. Le tableau suivant justifie cette conclusion :

	CHALEUR DE COMBUSTION		DIFFÉRENCE.
	du composé.	de ses éléments.	
Hydrogène protocarboné...	13063,0	14675,0	−1612,0
Gaz oléfiant..............	11857,8	11848,0	+ 9,0
Sulfure de carbone..... ..	3400,0	3145,3	+ 255,2
Alcool...............	7183,6	7212,3	− 28,7
Huile de pommes de terre..	8958,6	9425,0	− 466,6
Esprit-de-bois............	5307,1	5184,0	+ 123,1

2° Il existe des composés organiques formés par les mêmes éléments réunis en proportions égales, mais différemment condensés. Or, plus cette condensation est grande, plus ils ont dû dégager de chaleur en se formant, et moins ils doivent en produire par leur combustion. C'est ce que montrent les exemples suivants, où l'on a rassemblé les carbures d'hydrogène, dont les formules sont $(C^2H^2)^n$ et $(C^{10}H^8)^n$:

Carbures d'hydrogène.

Gaz oléfiant $(C^2H^2)^2$............	11857,8
Amylène $(C^2H^2)^5$...............	11491,0
Paramylène $(C^2H^2)^{10}$...........	11303,0
Carbure $(C^2H^2)^{11}$..............	11262,0
Cétène $(C^2H^2)^{16}$................	11055,0
Métamylène $(C^2H^2)^{20}$...........	10928,0
Essence de citron $(C^{10}H^8)$.......	10959,0
Essence de térébenthine $(C^{10}H^8)^2$.	10852,0
Térébène $(C^{10}H^8)^2$..............	10662,0

3° De même que certains corps simples dégagent de la chaleur en subissant une modification allotropique, les composés *isomères*, que la Chimie organique nous présente en si grand nombre, doivent aussi se transformer en évoluant de la chaleur.

On verra en effet, par le tableau suivant, que leurs chaleurs de combustion sont différentes. Deux corps isomères diffèrent donc entre eux par leur chaleur de constitution, absolument comme un corps simple diffère de lui-même dans les divers états distincts qu'il peut affecter.

Corps isomères.

	Chaleur de combustion.
Acide acétique $C^4H^4O^4$..........	3505,0
Formiate de méthylène $C^4H^4O^4$..	4197,4
Acide butyrique $C^8H^8O^4$..........	5647,0
Éther acétique $C^8H^8O^4$........	6292,7
Acide valérique $C^{10}H^{10}O^4$.......	6439,0
Butyrate de méthylène $C^{10}H^{10}O^4$.	6798,5

L'arragonite et le spath sont deux corps isomères et confirment la remarque précédente. Quand on chauffe le spath dans l'appareil à combustion, au milieu de charbons incandescents, il se décompose et absorbe de la chaleur; si on le remplace par l'arragonite, celle-ci commence par passer à l'état spathique et dégage de la chaleur, puis elle se décompose et en absorbe; elle avait donc une chaleur de constitution différente de celle que possède le spath.

COMBINAISONS PAR VOIE HUMIDE. — Les réactions qui se produisent par voie humide sont accompagnées de phénomènes thermiques souvent très-faibles, mais que l'on peut mesurer très-exactement, soit dans le calorimètre à mercure de MM. Favre et Silbermann, soit à l'aide du calorimètre à eau. Admettons qu'il s'agit d'étudier la chaleur dégagée par la réaction qui s'opère entre deux liquides, par exemple l'acide sulfurique et la potasse plus ou moins étendus d'eau. M. Berthelot place l'un des liquides dans le calorimètre que nous avons décrit p. 14*; l'autre est placé à côté, dans une fiole entourée d'une enceinte argentée. Les deux liquides ont une température con-

nue qui ne diffère pas sensiblement de celle de la salle et que l'on observe avec soin. On saisit la fiole avec une pince en bois et l'on en vide directement le contenu dans le calorimètre; on agite et l'on fait la lecture du thermomètre, lequel doit être sensible à $\frac{1}{200}$ de degré.

Les premières expériences calorimétriques sur les réactions opérées par voie humide sont celles de Hess ([1]), notamment sur la dilution des acides, et de M. Andrews ([2]) sur la saturation des acides par les bases. MM. Favre et Silbermann ont montré l'inexactitude des lois très-simples que ces savants avaient cru pouvoir établir à ce sujet. Toutefois leurs expériences et celles plus récentes de M. Thomsen ([3]), de MM. Troost et Hautefeuille, de M. Ditte et surtout de M. Berthelot ([4]) ont éclairci une foule de points demeurés obscurs, tant que la Chimie ne pouvait s'aider de recherches calorimétriques précises. C'est ainsi que la distinction vague des acides *faibles* ou *forts* correspond à des différences considérables dans les quantités de chaleur dégagées par la combinaison de ces acides avec les bases alcalines, et surtout dans le mode d'action de l'eau sur les sels résultants. Ainsi des quantités égales de base ajoutées progressivement à un acide *fort*, comme l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique, dégagent des quantités de chaleur égales, jusqu'à neutralisation complète; tandis que, dans le cas d'un acide *faible*, surtout polybasique, l'addition du premier équi-

---

([1]) Hess, *Annales de Poggendorff*, t. XLVII, p. 210; t. L, p. 385; t. LII p. 97; t. LIII, p. 535; t. LVI, p. 463 et 393; t. LVII, p. 569, et t. LXVI, p. 158.

([2]) Andrews, *Annales de Poggendorff*, t. LIV, p. 208; t. LXVI, p. 31; t. LXXXI, p. 73, et t. CXLIII, p. 101.

([3]) Thomsen, *Ann. de Poggendorff*, t. LXXXIII, p. 349 et 356; t. XC, p. 261; t. XCI, p. 83; t. XCII, p. 34; t. CXXXVIII, p. 201 et 497; t. CXXXIX, p. 193; t. CXL, p. 88, 497, 513, 530; t. CXLII, p. 337; t. CXLIII, p. 354, 497, 523; t. CXLIV, p. 643; t. CXLVIII, p. 177, 368; t. CL, p. 31, 135.

([4]) L'indication des Mémoires français publiés dans les dix dernières années sur la Thermochimie serait trop longue pour trouver place ici : tous les Mémoires importants ont été publiés soit dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4e et 5e série, soit dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. Le lecteur pourra consulter utilement les articles *Chaleur* et *Thermochimie* dans le *Dictionnaire de Chimie* de M. Wurtz, et la Notice publiée par M. Berthelot dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1878, *Sur les principales données de la Thermochimie*.

valent de base produira seule des dégagements de chaleur proportionnels au poids de base; le dégagement de chaleur diminue ensuite et finit par devenir presque nul. Cet effet est surtout marqué pour le cas d'une forte dilution.

On a pu de même étudier l'action décomposante exercée par l'eau sur certains sels, les doubles décompositions entre sels solubles, dans le cas où les lois de Berthollet ne sont pas applicables, etc. Les déterminations numériques abondent et sont en général très-concordantes; mais on n'a pu en dégager jusqu'ici qu'un petit nombre de lois, d'une application assez délicate, et qu'il serait prématuré d'exposer avec détail dans un Traité de Physique générale.

PRINCIPE DU TRAVAIL MAXIMUM. — La plus importante de ces lois est énoncée de la manière suivante par M. Berthelot :

Toute action chimique, accomplie sans l'intervention d'aucune énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.

Ce principe expérimental exprime qu'il n'y a en général de combinaisons *directes* que celles qui s'effectuent avec dégagement de chaleur : la chaleur absorbée par la production des composés *indirects* peut être fournie soit par une réaction simultanée dégageant une quantité de chaleur supérieure, soit par l'intervention d'une énergie étrangère, comme celle de l'arc électrique, de la lumière, etc.

Toutefois on constate que certaines réactions accomplies par voie humide sont accompagnées d'une absorption de chaleur, qu'il faut alors attribuer à des actions physiques consécutives de l'action chimique; mais il y a là une distinction délicate à effectuer, et dont il serait impossible, dans l'état actuel de la Science, de préciser absolument les termes.

CHAPITRE XII.

APPLICATIONS DIVERSES ET COMPLÉMENT DE LA THÉORIE DE LA CHALEUR.

Chaleur animale. — Étude chimique de la respiration. — Siége des combustions. — Nature des actions chimiques. — Mesure de la chaleur animale. — De la force animale.
Sources mécaniques de chaleur. — Projectiles. — Aérolithes. — Vents. — Pluie. — Fleuves. — Marées.
Explication mécanique des divers états des corps. — Fusion. — Vaporisation. — Combinaison. — Essais tentés en vue de ramener le second principe de la Théorie mécanique de la chaleur aux lois ordinaires de la Mécanique.

CHALEUR ANIMALE.

Avant de chercher à mesurer la chaleur produite par les animaux, il convient de résumer en quelques mots les recherches physiques et chimiques que l'on a faites à propos de la respiration.

Hales (¹), Cigna (¹), Black (¹) et Priestley (²) avaient prouvé que dans l'air confiné la respiration produit les mêmes changements chimiques que la combustion des bougies. Lavoisier (³) vérifia ces résultats, démontra de plus que tout l'oxygène absorbé ne se retrouve pas dans l'acide carbonique exhalé et qu'une partie de ce gaz doit se transformer en eau. Enfin, assimilant en tout la respiration à la combustion, il admit que les

(¹) Hales, Cigna et Black, d'après MM. Regnault et Reiset, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXVI, p. 300.

(²) Priestley, voir *Chemical Journal* de Crell, t. Iᵉʳ, p. 217.

(³) Lavoisier, *Mémoires sur la chaleur* (*Œuvres*, t. II, p. 318) et *Mémoires de l'Académie des Sciences*, 1777, 1789 et 1790.

matériaux du sang sont *brûlés* soit dans les poumons, soit dans l'ensemble des vaisseaux circulatoires, et qu'ils y développent la quantité de chaleur que leur carbone et leur hydrogène produiraient en se combinant directement avec l'oxygène. La machine animale lui parut soumise à l'action de trois régulateurs principaux : la respiration, qui, en brûlant le sang, développe la chaleur; la transpiration, qui est une cause de refroidissement; et enfin la digestion, qui répare continuellement les pertes continuelles de la respiration et de la transpiration.

Depuis cette époque, la théorie de Lavoisier a été développée par un grand nombre d'expérimentateurs. Nous nous contenterons de citer les travaux les plus récents et les plus exacts.

ÉTUDE CHIMIQUE DE LA RESPIRATION. — MM. Regnault et Reiset[1] plaçaient des animaux sous une cloche en verre contenant une quantité restreinte d'air. Une dissolution de potasse absorbait l'acide carbonique aussitôt qu'il se produisait, et l'oxygène se renouvelait continuellement, à mesure qu'il était transformé. De cette façon la composition de l'air restait constante, et l'animal, maintenu dans ses conditions habituelles d'existence, pouvait demeurer plusieurs jours sous la cloche avec une provision suffisante de nourriture. L'analyse des produits gazeux a donné les résultats suivants :

1° Tout animal transforme en acide carbonique une portion d'autant plus considérable de l'oxygène absorbé que son régime est plus végétal. Quelquefois l'acide carbonique expiré contient la totalité de l'oxygène absorbé; et enfin, dans des cas très-rares, il y a plus d'acide carbonique exhalé qu'il ne peut s'en former avec l'oxygène emprunté à l'atmosphère; l'excès doit évidemment provenir de la combinaison directe de l'oxygène et du carbone contenus dans les aliments.

2° Puisque, en général, une portion seulement de l'oxygène se retrouve dans l'acide carbonique, une autre partie a dû

(1) REGNAULT et REISET, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVI, p. 299.

employée soit à faire de l'eau, soit à transformer les ali-
ls en produits plus oxygénés, urée, acide urique, etc. Cette
e est d'autant plus considérable que l'animal mange plus
ande ou de graisse.

A l'état de santé, l'animal restitue à l'atmosphère une
ɜ quantité d'azote provenant de sa substance propre. Le
ɜ de cet azote est généralement plus petit que le centième
ɜlui de l'oxygène absorbé. Si l'animal est malade ou privé
ourriture, il absorbe de l'azote au lieu d'en exhaler.

›utes ces conclusions sont confirmées par un mode d'ex-
nentation tout différent que l'on doit à M. Boussingault [1],
ıi consiste à soumettre un animal à une ration telle, qu'il
agne ou ne perde aucun poids; à faire l'analyse exacte de
ce qu'il mange, celle de *tout* ce qu'il rejette en excré-
ts, et à chercher la différence entre les matières ingérées
s matières rejetées. Les expériences ont été faites sur un
'al, une vache et une tourterelle. Elles ont montré que ces
ıaux avaient perdu et rendu à l'atmosphère, par les voies
ɜnnes : 1° du carbone transformé en acide carbonique;
ɜ l'hydrogène, probablement à l'état d'eau; 3° de l'azote qui
ıit être libre.

ÉGE DES COMBUSTIONS. — On s'est demandé ensuite dans
lle partie de l'organisme se fait la combustion des prin-
s du sang. Lavoisier [2] inclinait à penser qu'elle a lieu
ɜ les poumons mêmes. Si cette hypothèse était vraie, le
mon devrait s'échauffer au point d'être altéré, et le sang
riel avoir sur le sang veineux un excès de température qui
ɜiste pas. Lagrange [3] supposa que cette combustion se
dans les canaux circulatoires, et surtout dans les capillaires
éraux; Spallanzani [4] confirma cette idée en montrant que
grenouilles exhalent de l'acide carbonique dans l'hydro-
e longtemps après qu'elles ont cessé d'aspirer de l'oxygène;

) BOUSSINGAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXI, p. 113
8; 3e série, t. XI, p. 433.

) LAVOISIER, *Mémoire sur la chaleur* (*Œuvres*, t. II. p. 308).

) LAGRANGE, voir *Dictionnaire de Gehler*, t. Ier, p. 429.

) SPALLANZANI, *Gehler's neues Journal*, t. III, p. 359.

Edwards enfin confirma ces vues en répétant et généralisant les expériences de Spallanzani. Voici comment il expliqua la respiration : L'oxygène et l'azote de l'air traversent la plèvre et pénètrent dans le poumon par endosmose. Tous deux se dissolvent dans le sang, le dernier en petite quantité, le premier très-abondamment, en y formant probablement une combinaison peu stable. Saturé ainsi d'oxygène et d'azote, et devenu rutilant, le sang arrive au cœur, est lancé dans la circulation générale, s'y brûle peu à peu et se charge d'acide carbonique et d'eau en prenant une teinte foncée. Dans cet état, il revient au poumon, perd par exosmose l'acide carbonique et l'eau qui se sont formés, ainsi que l'azote qui avait été entraîné, et il remplace ces gaz par une nouvelle proportion d'oxygène et d'azote avant de recommencer le même trajet.

M. Magnus (¹) a confirmé cette théorie en montrant que le sang contient toujours en dissolution de l'azote, de l'oxygène et de l'acide carbonique, et que ces deux derniers gaz varient en proportion inverse, l'oxygène dominant dans le sang artériel et l'acide carbonique dans le sang veineux.

NATURE DES ACTIONS CHIMIQUES. — Il faut enfin chercher à se rendre compte des transformations que les aliments éprouvent dans l'économie. Ils contiennent de l'oxygène, du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, engagés dans des combinaisons extrêmement diverses. Leur état chimique subit une première transformation dans les appareils digestifs, où ils se séparent en deux parties, l'une qui passe dans la circulation, l'autre qui est rejetée sous forme d'excréments, toutes deux constituées par des principes ternaires immédiats différents de ceux qui avaient été ingérés. Ceux de ces principes qui entrent dans les canaux circulatoires et renouvellent le sang s'oxydent ensuite sous l'influence de l'air : les uns pour se transformer en urée, acide urique, etc., et être rejetés soit dans les urines, soit par la peau, soit par toutes les glandes sécrétoires; les autres pour se brûler entièrement, donner de l'acide car-

(¹) MAGNUS, *Annales de Poggendorff*, t. XL, p. 583, et LXVI, p. 177, et *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. LXV, p. 159.

bonique, de l'eau et de l'azote, et être exhalés par les surfaces respiratoires. Il y a donc pendant la vie d'un animal une multitude d'actions physiques ou chimiques provenant de la digestion, de la respiration ou de l'évaporation; et comme chacune d'elles développe ou absorbe de la chaleur, la somme algébrique des calories dégagées pendant toutes ces transformations doit être égale à la chaleur totale développée par l'animal. On pourrait donc calculer celle-ci si l'on connaissait toutes les actions chimiques qui s'accomplissent et les quantités de chaleur qu'elles développent : c'est le problème que Lavoisier s'est posé. Nous allons voir jusqu'à quel point on a pu le résoudre.

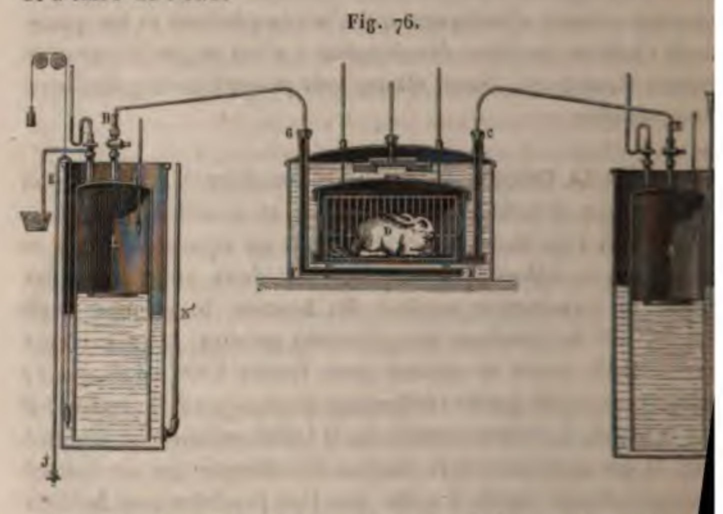
MESURE DE LA CHALEUR ANIMALE. — Lavoisier (1) ayant choisi deux cochons d'Inde de même poids et sensiblement identiques, plaça l'un dans une cloche dont on renouvelait l'air et l'autre dans le calorimètre à glace. Ces deux animaux ayant demeuré en expérience pendant dix heures, le premier avait brûlé $3^{gr},333$ de charbon, ce qui aurait produit, si ce carbone avait été libre, assez de chaleur pour fondre $326^{gr},75$ de glace; le second en avait fondu réellement $407^{gr},27$; mais, comme il s'était refroidi, Lavoisier estima qu'il fallait réduire ce nombre à 341^{gr}. Il en conclut que la chaleur développée par un animal est sensiblement égale à celle que l'on produirait en brûlant dans l'oxygène la quantité de charbon que cet animal transforme en acide carbonique.

On peut tout d'abord faire à cette expérience deux objections: la première, que les deux animaux comparés n'étaient point identiques; la deuxième, qu'il n'a pas été tenu compte de l'hydrogène brûlé. C'est pour lever ces objections que Despretz (2) et Dulong (3) reprirent les expériences de Lavoisier à peu près en même temps et avec des appareils presque identiques; la *fig.* 76 représente celui de Dulong. Un animal était placé en D dans une caisse entourée d'eau qui faisait fonction de calori-

(1) LAVOISIER, *Mémoire sur la chaleur* (*Œuvres*, t. II, p. 318).
(2) DESPRETZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXVI, p. 337.
(3) DULONG, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. Ier, p. 440.

mètre et permettait de mesurer la chaleur cédée. Un coura d'air pur fourni par un gazomètre A traversait la caisse et ét recueilli dans un deuxième gazomètre I. On pouvait cons quemment mesurer la quantité d'oxygène absorbée et ce d'acide carbonique produite. On retranchait de cet oxygè total celui que l'acide carbonique contenait, et l'on admit q la différence exprimait l'oxygène employé à brûler l'hydrogè et à faire de l'eau.

Fig. 76.



On calcula ensuite les quantités de chaleur qui seraient duites si l'on formait par combustion vive les mêmes qua d'acide carbonique et d'eau avec du charbon et de l'hydr libres; on en fit la somme, et on la compara à la chaleu lement produite par l'animal. Le rapport de la premiè dernière de ces quantités est en moyenne égal à 0,906 Dulong, et à 0,923 d'après M. Despretz.

Ces résultats paraissent démontrer au premier abor chaleur dégagée par un animal est fournie à moins d la combustion du charbon et de l'hydrogène. Malh ment, les bases des expériences précédentes sont sibles : 1° on néglige toutes les actions chimiques de tion; 2° on ne tient aucun compte du froid qui se p l'évaporation ou par le dégagement de l'azote; 3°

que tout l'oxygène qui ne se retrouve pas dans l'acide carbonique a été employé à former de l'eau, ce qui ne peut être vrai; 4° on suppose que les principes du sang qui sont brûlés développent une quantité de chaleur égale à celle que leur carbone et leur hydrogène produiraient s'ils étaient libres, ce qui est faux.

On ne doit donc point considérer la théorie de Lavoisier comme justifiée par les expériences précédentes. Pour calculer la chaleur animale, il faudrait se rendre un compte exact de toutes les actions qui se produisent dans l'économie, mesurer les quantités de chaleur développées dans chacune d'elles, et en faire la somme.

Ce problème ne peut être abordé aujourd'hui. Néanmoins, tous les physiologistes sont d'accord sur la théorie de Lavoisier : ils admettent que la somme de chaleur développée par un animal pendant un temps donné est due à la somme des actions chimiques qui s'accomplissent dans ses organes, et que la plus grande partie vient de la combustion de ses aliments, après qu'ils ont été assimilés.

De la force animale. — En 1845, la question entra dans une phase nouvelle. Jules Robert Mayer [1], médecin à Heilbronn, énonça un principe nouveau, aussi hardi et aussi fécond que celui de Lavoisier : c'est que tout animal est une machine thermique, que chacun des mouvements qu'il accomplit est une transformation en force de la chaleur de combustion qui se produit dans ses tissus, et que, s'il développe un travail extérieur, c'est à la condition de perdre une quantité équivalente de chaleur. Pour mouvoir il faut deux choses : une force, une direction. La force, dans une locomotive comme dans un animal, c'est la combustion du charbon ou des aliments, c'est la chaleur qui se transforme en travail. La direction est donnée par le machiniste ou par la volonté de l'animal, elle est transmise par des organes matériels ou par les nerfs.

L'expérience a confirmé cette conception hardie. M. Bé-

(1) J.-R. Mayer, *Die organische Bewegung und der Stoffwechsel*, Heilbronn, 1845.

clard (¹) a fait à ce sujet une expérience qui est à la portée de tous. En appliquant un thermomètre sur les muscles du bras, on reconnaît que la chaleur dégagée par la contraction musculaire est diminuée toutes les fois que cette contraction effectue un travail extérieur, celui de soulever des poids par exemple, et que cette chaleur est augmentée, au contraire, quand les muscles soutiennent un poids qui tombe en obéissant à l'action de la pesanteur.

Mais les expériences les plus complètes sont dues à M. Hirn (²). Dans une guérite de sapin, fermée et éclairée, était une grande roue à palettes, mise en mouvement par un moteur extérieur. Un homme pouvait marcher sur ces palettes et se trouver dans trois conditions différentes : 1° y demeurer immobile; 2° monter de l'une à la suivante, si elles tournent en descendant, et effectuer alors un travail, celui d'élever son propre poids P avec la vitesse circonférencielle de la roue : ce travail est égal à $2\pi RPn$ après n tours, et doit absorber de la chaleur; 3° le patient peut descendre de palette en palette, si celles-ci montent, et dégager un travail positif égal aussi à $2\pi RPn$, travail qui doit produire de la chaleur.

L'observateur aspire, au moyen d'un tube en caoutchouc, l'air d'un récipient jaugé; il l'expire dans un autre gazomètre, ce qui permet de mesurer la quantité d'oxygène consommé et celle de l'acide carbonique produit. On peut aussi apprécier la somme de chaleur développée : la guérite, en effet, n'est autre chose qu'un calorimètre; elle s'échauffe dans les diverses expériences, jusqu'à un excès de température qui devient constant au bout d'un certain temps et que l'on mesure. On remplace ensuite l'homme par un bec de gaz qu'on règle de manière à produire le même excès, par conséquent la même quantité de chaleur dans le même temps, et l'on peut la calculer en mesurant le volume du gaz brûlé.

Le résultat des expériences est fort instructif. A l'état de re-

(¹) Béclard, *Archives générales de Médecine*. Voir aussi Heidenhain, *Mechanische Leistung, Wärmeentwickelung und Stoffumsatz bei der Muskelthätigkeit*. Leipzig, 1864.

(²) Hirn, *Exposition de la théorie mécanique de la chaleur*, t. Ier, p. [illegible] et *Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur*, p. 44 et 95; 1858.

pos complet, le patient consommait 30^{gr} d'oxygène par heure, et produisait 150^{cal}, soit 5^{cal} par gramme d'oxygène. Aussitôt qu'il fut placé sur la roue pour faire un travail ascensionnel, sa respiration s'activa, et, au lieu de 30^{gr} d'oxygène, il en absorbait 150; cela prouve que le travail qu'on fait provoque une plus grande consommation de combustible : c'est pour cela qu'on s'échauffe par l'exercice.

Ayant consommé cinq fois plus d'oxygène, le sujet aurait dû dégager cinq fois plus de chaleur ou 750^{cal}, il n'en produisit que 250; par conséquent, 500^{cal} avaient été perdues et employées à produire : 1° un travail extérieur qui était égal à 20750^{kgm}; 2° un travail intérieur, celui des organes eux-mêmes qui transmettent le mouvement.

Pendant une troisième expérience, le patient descendait au lieu de monter; il consommait moins d'oxygène, et la quantité de chaleur dégagée, au lieu d'être de 5^{cal} par gramme d'oxygène absorbé, fut portée, suivant le travail accompli, à 6 ou 7^{cal}.

On a prétendu que la chaleur était produite par la combustion des matières amylacées et le travail par celle des muscles : de là on concluait à la nécessité des aliments azotés, pour réparer la matière de ces muscles que le travail use. Cette théorie est inexacte. M. Frankland (¹) a démontré que la quantité de matière musculaire ou albumineuse transformée par la combustion en urée n'augmente pas pendant qu'un homme accomplit un travail extérieur, et que la chaleur qui résulte de cette combustion est toujours inférieure à celle qui produirait ce travail. Il faut conclure de là que la source principale du travail est la respiration; que la nourriture la plus propre à augmenter la force doit se composer de graisse et de fécule, mais que les aliments azotés servent à l'entretien et à l'augmentation des organes du mouvement, c'est-à-dire des muscles.

SOURCES MÉCANIQUES DE CHALEUR.

Nous avons vu comment Rumford avait, le premier, transformé le travail d'un cheval en chaleur. Dans ces conditions,

(¹) FRANKLAND, *Revue des Cours scientifiques*, 4ᵉ année, p. 81; 1866-1867.

l'opération est loin d'être économique; mais il se peut qu'elle le devienne si l'on emploie, par exemple, le travail d'une chute d'eau. MM. Beaumont et Mayer ([1]) ont construit une machine destinée à cette transformation. Elle se compose d'une chaudière de 2 mètres de longueur qui contient, suivant son axe, un long tube conique de cuivre. Dans ce tube s'emboîte un cône couvert de chanvre tressé et huilé qu'on fait tourner avec une vitesse de 400 tours par minute, qui frotte dans sa boîte et développe assez de chaleur pour élever en une heure 400^{lit} d'eau à 130° et la réduire en vapeur; on peut ensuite employer cette vapeur au chauffage. On remarquera que ce générateur de chaleur pourrait être mis en mouvement par une machine à vapeur à basse pression dont la chaudière serait chauffée à 100°, et dont le travail échaufferait jusqu'à 130° l'eau du générateur de chaleur. En somme, de l'eau à 100° échaufferait par un intermédiaire mécanique une autre quantité d'eau jusqu'à 130°. A ce point de vue, ces transformations ont un intérêt réel.

PROJECTILES. — Un boulet dont la vitesse est v et le poids P recèle une somme de forces vives égale à $\frac{P}{g}v^2$ et un travail $\mathfrak{T} = \frac{Pv^2}{2g}\cdot$ Si le boulet s'arrête tout à coup, ce travail se transforme en une quantité de chaleur q, qui est égale au produit du poids P par l'élévation de température θ et par la chaleur spécifique C; on a

$$\mathfrak{T} = \frac{Pv^2}{2g} = qE = PC\theta E, \quad \theta = \frac{v^2}{2gCE}.$$

Il est donc facile de calculer la température qu'aurait le projectile au moment de son arrêt brusque, si la chaleur développée par le choc ne se partageait entre le boulet et l'obstacle qui lui est opposé. En supposant v égal à 500^{m} par seconde.

([1]) BEAUMONT et MAYER, *Description d'un appareil producteur de la chaleur due au frottement et obtenue au moyen d'une force perdue ou non employée* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XL, p. 983; 1855). BEAUMONT. *Cosmos*, t. XVI, p. 454.

une balle de plomb s'échaufferait de 800 et un boulet de fer de 300°. L'échauffement est indépendant du poids et en raison inverse de la chaleur spécifique.

AÉROLITHES. — Cet échauffement est proportionnel au carré v^2 de la vitesse. Si, au lieu de 500^m, elle était de 1^{km}, le projectile de fer s'échaufferait quatre fois plus, ou de 1200°; si elle était égale à 2^{km}, il arriverait à la température de 4800°. Or on sait que certaines météorites sont en fer à peu près pur, qu'elles ont des vitesses énormes de 10 à 100^{km} par seconde, et qu'elles plongent dans l'atmosphère à un moment donné. Elles y éprouvent une résistance progressive, et au bout de quelques secondes leur vitesse est sensiblement anéantie : de là un énorme développement de chaleur partagé entre l'air environnant qui devient lumineux tout autour, et la masse météorique qui s'échauffe superficiellement, qui brûle et se volatilise. Si c'est une étoile filante ordinaire, il en résulte un peu de poussière qui tombe sur le sol. Si la masse est considérable, elle fond à la surface, qui se couvre d'une sorte de vernis. En général, l'air exerce sur la partie antérieure d'un bolide une pression suffisante pour la briser en fragments enflammés. Le plus souvent ces fragments ont une texture terreuse; quelquefois leur intérieur a conservé la température des espaces célestes. On a calculé que si la Terre était tout à coup arrêtée dans son mouvement de translation, elle s'échaufferait, comme un aérolithe, de plusieurs milliers de degrés, et qu'elle se volatiliserait. Si, après s'être arrêtée, elle tombait sur le Soleil, il en résulterait autant de chaleur que par la combustion de seize cents globes de charbon égaux à son volume.

VENTS. — A l'équateur, l'air fait une double provision de chaleur, d'abord parce qu'il se charge de vapeur d'eau, ensuite parce qu'il s'échauffe. Devenu plus léger, il s'élève dans les régions supérieures, où il transporte, en partie au moins, la vapeur qu'il contenait. En se dilatant, il fait un double travail, celui de son ascension et celui de sa dilatation, ce qui produit une double destruction de chaleur, et sa température baisse. Il s'élance alors vers les pôles sous forme de deux courants

très-élevés, les courants équatoriaux, et redescend ensuite sur le sol aux latitudes moyennes. Il accomplit alors un travail inverse et égal au précédent, puisqu'il reprend son volume et sa pression primitive, et qu'il redescend au même niveau. C'est ainsi qu'il rapporte aux contrées tempérées toute la chaleur et toute l'eau qu'il avait empruntées aux zones torrides.

PLUIES. — La plus grande partie de l'eau est restituée à l'état de pluie. A partir de la hauteur h où elle se forme jusqu'au moment où elle atteint le sol, elle fait un travail Ph qui se transforme en une quantité de chaleur q, et qui élève sa température de θ. Sa chaleur spécifique étant égale à l'unité, on a

$$Ph = qE = P\theta E, \quad \theta = \frac{h}{E} = \frac{h}{430}.$$

Pour chaque mètre de chute, la température de la pluie augmente de $\frac{1}{430}$ de degré, soit 1° par chaque fois 430m de chute.

FLEUVES. — Arrivée sur le sol, la pluie se réunit en rivières qui retournent à la mer. Comme leurs vitesses sont à peu près constantes, on peut dire qu'elles s'échauffent de 1° par chaque abaissement de niveau égal à 430m. La chute du Rhin est égale à 20m, l'augmentation de température est de $\frac{1}{21}$ de degré. En admettant que le courant débite 210000kg d'eau en une seconde, il produirait 864000000 de calories par jour, ce qui suffit pour fondre 12000mc de glace. Chemin faisant les fleuves font tourner des moulins : c'est un emprunt qu'on fait à leur force vive, qui sert à faire un travail mécanique, mais cesse de produire de la chaleur. Ce travail, en réalité, est fait par le Soleil, qui a élevé les eaux.

MARÉES. — L'action combinée du Soleil et de la Lune détermine en deux points opposés des mers deux surélévations de niveau des eaux qui, pendant vingt-quatre heures, occupent sensiblement la même position par rapport à la Lune, mais qui font le tour de la Terre, puisque celle-ci tourne. Elles agissent comme un frein immobile qui serrerait la Terre : elles tendent à diminuer sa vitesse de rotation d'une quantité qui

a été calculée par M. Delaunay. D'après ce savant, cette influence est minime; elle augmenterait la durée du jour de 1″ en 100000 ans; elle détruirait le mouvement de rotation de la Terre en 86 millions de siècles. Cette perte de force vive détermine un développement de chaleur qu'on peut calculer et qui est considérable à cause de la grande dimension de la Terre. Si la rotation terrestre cessait entièrement, elle développerait autant de chaleur que le Soleil en envoie pendant 81 jours; comme elle doit s'arrêter en 86 millions de siècles, elle en développe par année à peu près autant que le Soleil en 1 millième de seconde.

On peut utiliser la force des marées pour un travail mécanique; ce travail est pris non plus à la chaleur solaire, mais à la force vive de rotation de la Terre.

EXPLICATION MÉCANIQUE DES DIVERS ÉTATS DES CORPS.

Nous avons exposé précédemment une théorie mécanique des gaz, fondée sur une hypothèse très-nette, relative aux mouvements dont leurs molécules sont animées. La théorie des corps solides ou liquides est encore à faire : leurs molécules sont à des distances telles qu'il n'est plus permis de faire abstraction de leurs actions réciproques, et l'on ne peut se livrer qu'à des inductions vagues sur la nature du mouvement qui les caractérise. Dans les corps solides on doit admettre que les molécules oscillent autour de positions d'équilibre fixes, tandis que dans les liquides elles n'ont pas de position d'équilibre déterminée.

FUSION. — VAPORISATION. — Quand un corps passe de l'état solide à l'état liquide, il faut que la nature du mouvement des molécules se modifie, ce qui exige un certain travail, par suite l'absorption d'une certaine quantité de chaleur dite *latente*. L'équivalent de cette chaleur absorbée est l'accomplissement d'un travail interne, auquel on doit ajouter, dans le cas où la fusion s'accompagne d'un changement de volume, le travail externe correspondant au déplacement de la pression.

Le changement qui survient dans le mouvement moléculaire, quand un corps passe de l'état liquide à l'état gazeux, est autrement considérable. Il faut, en effet, que les molécules, outre leur énergie vibratoire, acquièrent une vitesse de translation assez considérable pour que leurs actions réciproques puissent être ultérieurement négligées. La chaleur latente de vaporisation sera donc en général beaucoup plus grande que la chaleur latente de fusion, ainsi que l'expérience nous l'a déjà appris.

Il reste à expliquer les circonstances mêmes du phénomène de la vaporisation, spécialement l'existence de la tension maximum. Voici les idées émises à ce sujet par M. Clausius [1]. Dans un liquide les vitesses de translation des molécules résultent de leurs chocs accidentels; elles sont en général assez petites pour qu'une molécule, voisine de la surface libre, demeure comprise dans la sphère d'action des molécules environnantes, et par conséquent continue à faire partie du liquide; mais cette vitesse peut accidentellement devenir assez grande pour que la molécule échappe à l'action de son entourage, et il arrivera de temps en temps que cette circonstance critique se présentera pour une molécule appartenant à la surface même : alors elle abandonnera le reste de la masse liquide, en conservant une certaine vitesse de translation, c'est-à-dire qu'elle aura pris la condition mécanique correspondant à l'état gazeux : elle la conservera désormais, si elle se trouve dans un espace vide indéfini. La vaporisation s'exercera donc sans limite, comme l'indique l'expérience.

Il ne peut en être de même dans un espace limité. Dans ce cas la molécule de liquide vaporisé rencontrera bientôt une paroi qui la réfléchira, puis arrivera dans le voisinage de la surface libre du liquide, soit avec une vitesse latérale trop grande pour y être arrêtée, soit avec une vitesse suffisamment faible, et alors elle restera dans la sphère d'action des molécules liquides : le mécanisme de cette condensation de la vapeur est précisément inverse de celui qui a présidé à la vaporisation. Il est évident qu'un équilibre déterminé doit s'établir à la longue

(1) Clausius, *Théorie mécanique de la chaleur*, traduction Folie, t. II, Mém. XIV.

entre les deux phénomènes de sens opposé et qu'il sera caractérisé par une valeur constante de la pression exercée sur les parois du vase. Ce sera justement la tension maximum que l'on attribue à la vapeur.

Plus la température s'élève, plus la vitesse moyenne de translation des molécules du liquide est considérable, et plus la condition critique, favorable à la vaporisation, s'établit d'une manière fréquente. La tension maximum doit donc augmenter avec la température.

On remarque d'ailleurs que, s'il n'y a pas de chaleur fournie de l'extérieur, les molécules liquides non vaporisées auront une vitesse de translation moyenne d'autant plus faible, qu'un plus grand nombre de molécules auront été projetées à l'extérieur, puisque celles-ci possédaient évidemment les vitesses les plus considérables. La température d'un liquide, proportionnelle à la force vive moyenne de ses molécules, s'abaisse donc dans l'acte de la vaporisation.

La présence d'un gaz, au-dessus du liquide qui se vaporise, n'empêche pas la vaporisation, mais la rend plus lente, par la multiplicité des chocs que la molécule de vapeur émise doit éprouver avant d'arriver à une distance notable de la surface du liquide. D'ailleurs, les chances de choc étant les mêmes pour les molécules récemment émises ou prêtes à être absorbées, la présence du gaz ne modifiera en rien la force élastique maximum.

COMBINAISON. — Les hypothèses sur lesquelles repose la théorie des gaz précédemment exposée, ainsi que celles qui nous servent actuellement à tenter l'explication purement mécanique des phénomènes, sont essentiellement *atomiques*. Nous considérons la combinaison comme résultant de la réunion d'un certain nombre d'atomes d'espèce différente en une molécule complexe, ayant une structure propre, et représentant la plus petite portion du composé que l'on puisse isoler sans détruire la combinaison.

Le phénomène qu'il convient surtout d'expliquer, c'est le dégagement de chaleur qui accompagne la combinaison directe. Or on observera que les atomes simples, constitutifs

d'une molécule composée, ne possèdent pas, à l'instant qui précède la combinaison, des vitesses moyennes de translation égales. Une molécule d'hydrogène libre se meut quatre fois plus vite qu'une molécule d'oxygène, et en général, pour tous les gaz parfaits, les vitesses sont en raison inverse de la racine carrée de la densité : il est impossible qu'elles s'égalisent, sans qu'il en résulte des chocs, des pertes de force vive du mouvement de translation, dont l'équivalent doit se retrouver dans un accroissement correspondant des vitesses vibratoires, c'est-à-dire de la température.

Quant aux combinaisons indirectes, accompagnées d'absorption de chaleur, nous avons vu qu'elles ne se produisent que par l'intervention d'une énergie extérieure, ou à la faveur de combinaisons directes dégageant une quantité de chaleur surabondante, de telle sorte que le phénomène résultant soit encore un dégagement de chaleur.

Il est évident que ce ne sont là que des aperçus, et qu'on ne pourrait, par de semblables moyens, arriver à aucune loi numérique, sans faire des hypothèses spéciales sur la nature du mouvement moléculaire caractéristique de chaque espèce de corps.

ESSAIS TENTÉS EN VUE DE RAMENER LE SECOND PRINCIPE DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR AUX LOIS ORDINAIRES DE LA MÉCANIQUE. — Tant qu'on laisse subsister quelque chose de vague ou d'indéterminé dans les hypothèses fondamentales, il est bien difficile d'arriver à la démonstration d'aucun théorème précis. Il y aurait cependant un très-grand intérêt à interpréter mécaniquement la loi si générale et si féconde que nous avons admise comme second principe fondamental de la Théorie de la chaleur. N'oublions pas en effet que la démonstration du principe de Carnot repose encore sur ce postulatum, qu'*il est impossible de transporter directement de la chaleur d'un corps plus froid sur un corps plus chaud, sans dépense extérieure d'énergie*, et que la signification mécanique de cette proposition est encore un problème pour nous.

Plusieurs physiciens se sont efforcés, dans ces derniers temps, de ramener l'énoncé de Carnot aux lois ordinaires de la Mécanique, sans introduire de restrictions trop particulières

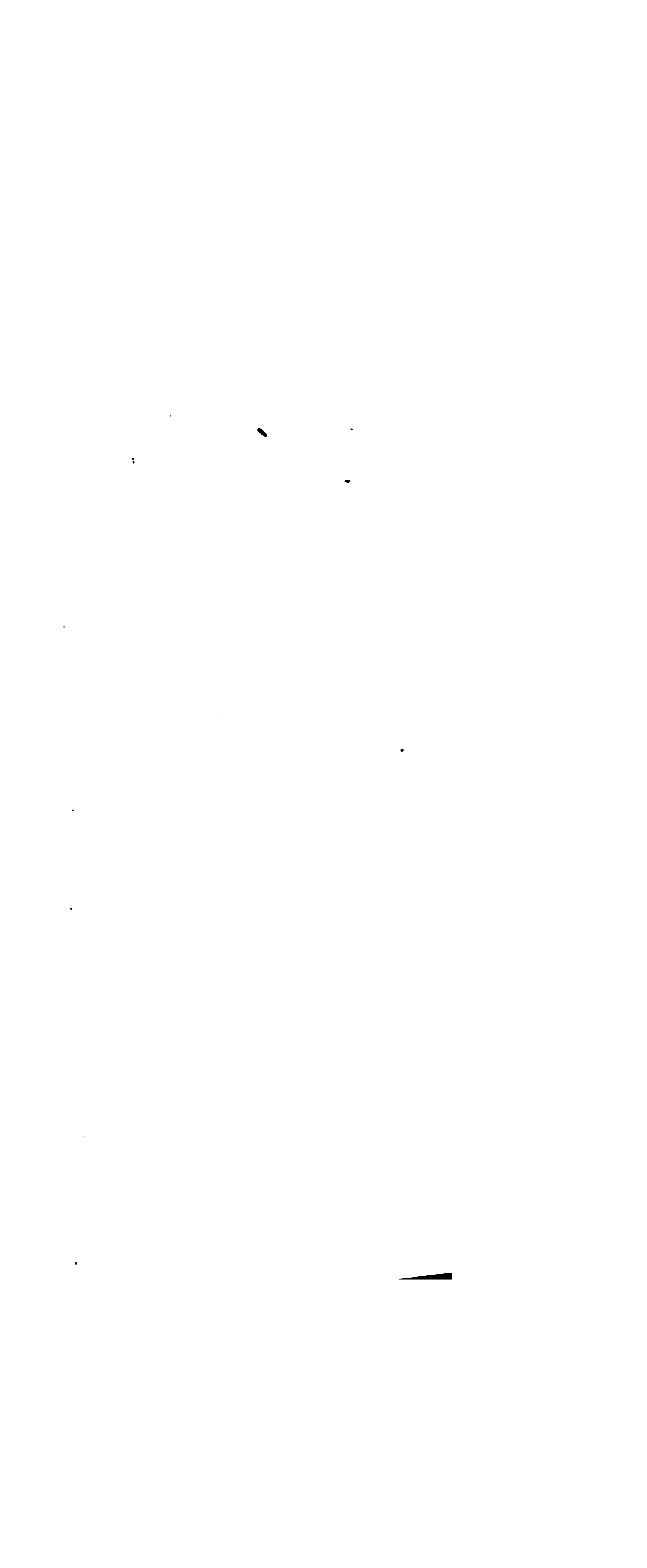
quant au mode de mouvement dont les molécules des corps peuvent être animées. MM. Clausius (1), Boltzmann (2), Szily (3) ont publié à ce sujet des Mémoires fort remarquables auxquels nous renverrons le lecteur. Mais ces savants sont toujours obligés d'introduire dans leurs raisonnements certaines hypothèses restrictives qui remplacent le *postulatum* physique que nous avons admis, et dont la nécessité n'est pas *a priori* absolument évidente. Nous nous dispenserons donc d'insister plus longuement sur ce sujet.

---

(1) Clausius, *Annales de Poggendorff*, t. CXLII, p. 142, et *Journal de Physique*, t. Ier, p. 22; *Annales de Poggendorff*, t. CXLVIII, p. 585 et *Journal de Physique*, t. II, p. 108.

(2) Boltzmann, *Sitzungsberichte der Wiener Akademie*, t. LIII.

(3) Szily, *Annales de Poggendorff*, t. CXLV, p. 295, et *Journal de Physique*, t. Ier, p. 339.



PROPAGATION DE LA CHALEUR.

CHAPITRE PREMIER.

LOIS GÉNÉRALES. CONDUCTIBILITÉ DES SOLIDES ET DES LIQUIDES.

Notions préliminaires. — Identité de la chaleur rayonnante et de la lumière. — Théorie de la conductibilité. — Cas d'un mur indéfini. — Conductibilité extérieure. — Mesure des coefficients de conductibilité. — Cas d'une barre allongée. — Expériences de vérification. — Cas général de la conductibilité. — Surfaces isothermes. — Lignes et canaux de propagation. — Conductibilité des cristaux. — Conductibilité des liquides.

NOTIONS PRÉLIMINAIRES. — Lorsqu'un corps a été échauffé et qu'on le place dans le voisinage ou au contact de substances dont la température est plus basse que la sienne, il se refroidit et les échauffe. La chaleur peut donc se transmettre.

On reconnaît aisément que cette communication s'accomplit suivant deux modes distincts : 1° lentement et de proche en proche par l'intermédiaire des molécules des milieux continus, c'est-à-dire par *conductibilité*; 2° rapidement et à distance, en franchissant directement l'intervalle qui sépare deux corps éloignés; alors elle se propage par *rayonnement*. Nous allons d'abord étudier sommairement ce dernier phénomène.

L'expérience journalière nous apprend que la chaleur du soleil, des lampes ou des foyers traverse l'air, les carreaux des fenêtres, les châssis des serres et en général tous les corps transparents solides, liquides ou gazeux. Ce fait, qu'il est impossible de contester, parut d'abord susceptible de deux inter-

valu après les expériences suivantes. Prévost [1], d
montra qu'un flux calorifique passe en quantité égal
une nappe d'eau, soit quand elle est maintenue
soit quand elle coule avec assez de rapidité pour n
le temps de s'échauffer. Il fit voir aussi qu'une lentill
taillée dans l'eau congelée, qui fond et ne s'échauffe
elle absorbe de la chaleur, transmet néanmoins et
à son foyer une assez grande proportion de rayon
pour enflammer du bois. Enfin Delaroche [2] vit qu
de verre recouverte de noir de fumée cesse d'être tra
la chaleur, précisément parce qu'elle l'absorbe en s'é

D'ailleurs, ce qui exclut toute idée de propagation p
fements successifs, c'est que la chaleur traverse le
est évident, puisqu'elle nous vient du soleil, et cel
montré directement par Rumford [3]. Il prépara dan
tention un baromètre long, étroit et terminé à son so
un large ballon, au centre duquel était le réservoir
momètre. Il ramollit ensuite le tube à la lampe au-
niveau de mercure et au-dessous du ballon, et il
partie supérieure qui se trouva ainsi fermée et vide.
plongea ce ballon dans l'eau chaude, on vit que le the
montait instantanément, c'est-à-dire que la chaleur
le vide barométrique.

Dans les Chapitres précédents, nous nous sommes
à considérer la chaleur comme un mouvement d'agit

ıières particules de la matière; or on conçoit parfaitement ın mouvement se propage de proche en proche (par nple par une série de chocs), d'une particule matérielle à autre, ce qui a lieu dans le cas de la *conductibilité;* mais ıe conçoit pas également la propagation du mouvement là .l n'y a plus de matière, dans le vide barométrique par nple. Cependant le *fait* de la propagation par rayonnement incontestable, et il est à remarquer que le plus souvent la eur rayonnante accompagne la lumière, considérée aussi ıme un mouvement, et susceptible de se propager dans le . Il est, *a priori,* bien probable que le mécanisme du trans- de la chaleur et de la lumière est le même. On ne conser- ıp lus de doute à cet égard quand nous aurons exposé, dans autre partie de cet Ouvrage, les principales lois de la cha- rayonnante.

ENTITÉ DE LA CHALEUR RAYONNANTE ET DE LA LUMIÈRE. — On a ıis, pour l'explication des phénomènes lumineux, l'existence ı milieu universel, l'éther, doué de masse, mais non de ls, qui pénètre l'espace *vide de matière,* ainsi que les ps matériels eux-mêmes. Dans les corps transparents il serve en grande partie sa mobilité, qu'il perd au contraire ɪu près complétement dans les corps opaques.

a lumière consiste en mouvements vibratoires de l'éther; mouvements se propagent avec une vitesse considérable à ir de l'éther qui pénètre le corps lumineux jusqu'à celui pénètre le corps éclairé. D'ailleurs l'éther et la matière ne t pas sans action l'un sur l'autre, puisque la lumière ne rait être émise, absorbée, modifiée que par les corps maté- s : on peut dire que dans l'éther isolé la lumière n'existe pas. lous étudierons dans le Cours d'Optique les lois de la propa- ion de la lumière. Nous mesurerons la vitesse avec laquelle se propage, et nous constaterons que c'est aussi la vitesse propagation de la chaleur rayonnante. Nous chercherons nment la lumière se réfléchit, se réfracte, se polarise, et ıs retrouverons les mêmes lois pour la réflexion, la réfraction, olarisation de la chaleur. Enfin les lois générales de l'émis- n et de l'absorption seront reconnues communes aux deux

ordres de radiations, les radiations lumineuses et les radia calorifiques.

Sans insister davantage pour le moment sur cette analogi pour mieux dire, cette identité de la chaleur rayonnante la lumière, nous accepterons le fait de la propagation de la leur par les vibrations éthérées, nous réservant d'en faire étude approfondie dans la partie de ce livre consacrée à l'é des *radiations*.

THÉORIE DE LA CONDUCTIBILITÉ. — En revanche nous a étudier ici la propagation de la chaleur s'exécutant par con tibilité. Si l'on connaissait la nature du mouvement exé par les molécules quand elles sont échauffées, il est prol qu'on pourrait déterminer par le calcul les lois de sa propaga comme on l'a fait pour la transmission de la lumière ou du et l'on en déduirait, comme conséquence, la loi de transmi des températures; mais la Science n'est point assez avancée qu'on puisse poser théoriquement ce problème, si ce n'est le cas des gaz parfaits. Fourier [1] a tourné la difficulté; fait aucune hypothèse sur la nature de la chaleur, mai admis comme fait qu'une molécule s'échauffe quand elle sorbé une radiation, et qu'elle devient alors capable de ray autour d'elle, à travers les espaces intermoléculaires, c le font les masses matérielles en présence, dans le vide les gaz. Il a constitué ainsi ce qu'on a appelé à tort la *de la conductibilité*: ce n'est que l'étude de la propaga températures, déduite de l'hypothèse du rayonneme culaire. Quoi qu'il en soit, il est parvenu à résoudre nombre de problèmes sur la loi du décroissement de ratures dans les corps échauffés. La plupart des résu quels il est arrivé ont été vérifiés, ce qui a donné c démonstration *a posteriori* des hypothèses qu'il av et que nous allons exposer.

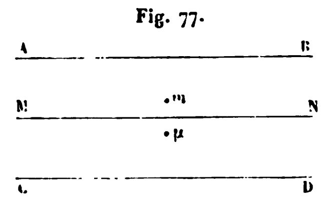
I. Soient m et μ (*fig.* 77) deux molécules très-v première envoie à la seconde, pendant l'unité de te

(1) FOURIER, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. IV et V. *analytique de la chaleur*; Paris, 1821.

plus échauffée qu'elle, une quantité de chaleur q qui dé-
ît rapidement quand leur distance augmente, et qui devient
lle aussitôt que cette distance atteint une certaine limite très-
ite. Cette quantité de chaleur est donc une fonction $f(r)$ de
listance de m à μ.

I. On admet que q est proportionnel à la différence de
npérature $(t_1 - \theta_1)$ des deux
lécules m et μ. Cette hypo-
se est nécessaire; car, puis-
 la distance limite à laquelle
rrêtent les rayonnements in-
moléculaires est très-petite, la
érence de température est
s-faible, et, comme la quantité
chaleur q s'annule avec $(t_1 - \theta_1)$, on doit admettre qu'elle
est proportionnelle; cela revient à négliger des infiniment
its d'ordre supérieur; q pourra donc être représenté par

Fig. 77.



$$(t_1 - \theta_1) f(r).$$

II. Fourier fait une dernière hypothèse. Il admet que la
ıntité q ne dépend que de l'excès et ne varie pas avec la
ıpérature θ de la molécule μ. Cela ne peut se justifier par
une raison plausible. On verra, en traitant des lois du re-
dissement, que la quantité de chaleur émise par un corps
proportionnelle à l'excès de sa température sur celle de
ıceinte, mais qu'elle est variable avec la température abso-
de celle-ci. La seule chose que l'on puisse dire en faveur
cette hypothèse, c'est qu'elle suffit pour conduire à des
ultats conformes aux faits observés jusqu'ici.

AS D'UN MUR HOMOGÈNE INDÉFINI. — Ces principes posés, nous
ons d'abord étudier la conductibilité dans un mur homogène
de (*fig.* 77), dont les faces extrêmes AB, CD sont indé-
es, parallèles entre elles, séparées par une distance finie e
maintenues, la première à une température A, la seconde à
 température B, constantes l'une et l'autre.

l est évident qu'un plan MN mené parallèlement aux faces
ites doit être à une température uniforme à tout instant,

puisque rien ne distingue les uns des autres les divers points de ce plan. Il est évident aussi que cette température V est, à un moment donné, fonction de la distance x de MN à AB; on a donc

$$V = \varphi(x).$$

Une molécule m envoie à μ une quantité de chaleur qui est représentée, comme nous l'avons dit précédemment, par $(t_1 - \theta_1) f(r)$. De même, toutes les molécules situées au-dessus de MN enverront de la chaleur à celles qui sont placées au-dessous, pourvu qu'elles soient à des distances plus petites que la limite du rayonnement sensible, et la somme totale de chaleur qui passera pendant l'unité de temps à travers l'unité de surface de MN pourra se représenter par

$$Q = \Sigma(t_1 - \theta_1) f(r).$$

Désignons par $(x - a)$ et par $(x + \alpha)$ les distances de m et de μ à AB, les températures de ces molécules m et μ seront

$$t_1 = \varphi(x - a) = \varphi(x) - a \frac{d\varphi(x)}{dx} + \ldots,$$

$$\theta_1 = \varphi(x + \alpha) = \varphi(x) + \alpha \frac{d\varphi(x)}{dx} + \ldots,$$

et, comme a et α sont très-petits, on peut négliger les termes supérieurs des développements précédents et écrire

$$t_1 = V - a \frac{dV}{dx}, \quad \theta_1 = V + \alpha \frac{dV}{dx},$$

$$t_1 - \theta_1 = -(a + \alpha) \frac{dV}{dx};$$

par suite,

$$Q = -\Sigma(a + \alpha) f(r) \frac{dV}{dx} = -\frac{dV}{dx} \Sigma(a + \alpha) f(r);$$

et, en remarquant que $\Sigma(a + \alpha) f(r)$ ne dépend que de la nature du mur considéré,

(1) $$Q = -k \frac{dV}{dx}.$$

Le mur que nous examinons finira par arriver à un état

d'équilibre. A ce moment, la chaleur qui traversera pendant l'unité de temps un plan quelconque MN devra être indépendante de la distance de MN à AB ; car, si cela n'était pas, en décomposant le mur en tranches parallèles, l'une d'elles recevrait plus de chaleur de la couche précédente qu'elle n'en cède à la suivante, et elle s'échaufferait ; ou bien elle en gagnerait moins qu'elle n'en perd et se refroidirait. Il faut donc que Q soit constant et que l'on ait

$$\frac{dV}{dx} = m,$$

en intégrant

$$V = mx + n.$$

On détermine les deux constantes m et n en exprimant que $V = A$ pour $x = 0$, et que $V = B$ pour $x = e$, ce qui donne

$$V = A - \frac{A - B}{e} x,$$

c'est-à-dire que les températures décroissent en progression arithmétique dont la raison est $\frac{A - B}{e}$, quand les distances à la face AB croissent en progression arithmétique dont la raison est 1. Si de cette équation on tire la valeur de $\frac{dV}{dx}$, qui est égale à $-\frac{A - B}{e}$, et qu'on la remplace dans la formule (1), on obtient

$$Q = k\frac{A - B}{e}:$$

telle est l'expression de la quantité de chaleur qui passe pendant l'unité de temps à travers l'unité de surface d'une section quelconque MN.

Si $A - B$ est égal à 1° et e égal à l'unité de longueur, on a

$$Q = k.$$

k est ce qu'on nomme le coefficient de conductibilité ; c'est *la quantité de chaleur qui entre dans le mur ou qui en sort,*

pendant l'unité de temps, à travers l'unité de surface, quand son épaisseur est égale à l'unité, et quand la différence des températures extrêmes est égale à 1°.

CONDUCTIBILITÉ EXTÉRIEURE. — Il ne suffit pas d'avoir étudié comment la chaleur se transmet dans un mur indéfini, il faut voir encore comment elle y entre et comment elle en sort. A la surface du mur, il y a discontinuité ; la matière dont le mur est formé est contiguë soit à une autre matière, soit au vide absolu. Nous commencerons par examiner ce dernier cas.

La surface libre du mur dont la température est B est le siége d'un rayonnement calorifique vers les parois extérieures de l'enceinte, à la température C. Pour l'équilibre, il faut que la quantité de chaleur qui traverse pendant l'unité de temps l'unité de section du mur soit égale à celle qui est perdue par rayonnement à travers l'unité de section de la surface libre. Cette quantité dépend de B et C ; mais, quand l'excès B — C est suffisamment petit, on peut la représenter par $h(B - C)$, h étant une constante.

On a donc

$$k\frac{A-B}{e} = h(B-C);$$

on aurait de même, pour représenter la chaleur absorbée à la face d'entrée,

$$k\frac{A-B}{e} = h(D-B),$$

en désignant par D la température de l'enceinte qui limite le mur du côté le plus chaud.

Le coefficient h, qui se confond dans ce cas-là avec le *pouvoir émissif* de la substance dont le mur est formé, s'appelle le *coefficient de conductibilité extérieure.*

Au lieu de confiner au vide, le mur peut se limiter à un espace occupé par une atmosphère gazeuse, ou par un bain liquide agité dans toute sa masse. Alors, à la perte de chaleur produite par le rayonnement proprement dit, s'ajoute une perte de chaleur par *convection.* Une molécule de liquide ou d'air, après avoir été en contact avec la surface du mur pendant un temps

très-court, et en avoir reçu de la chaleur, se trouve entraînée au loin et emporte ainsi mécaniquement la chaleur qui lui a été fournie. Il est évident que, si la température du milieu se confond avec celle de l'enceinte, la perte de chaleur, résultant du rayonnement et de la convection, sera encore proportionnelle à l'excès B — C, mais avec un coefficient $h' > h$, et dont la valeur dépend de la nature du mur, de celle du milieu et de la rapidité du mouvement dont ce milieu est animé. On conserve à la quantité h' le nom de *coefficient de conductibilité extérieure*.

Il resterait à examiner le cas où le mur confine à une substance qui ne peut lui enlever de chaleur que par voie de conductibilité, par exemple un second mur de substance et d'épaisseur différentes. Ce problème sera traité incidemment un peu plus loin.

MESURE DIRECTE DES COEFFICIENTS DE CONDUCTIBILITÉ. — On pourra toujours déduire la mesure du coefficient de conductibilité extérieure de l'observation de la vitesse du refroidissement (*voir* au Chapitre suivant). Supposons qu'il s'agisse du passage de la chaleur entre une substance déterminée et l'air; on couvrira la surface extérieure d'un thermomètre avec cette substance, et l'on déterminera la vitesse de refroidissement U, correspondant à des températures B et C du thermomètre et de l'air. Alors la chaleur perdue par l'unité de surface pendant l'unité de temps sera, en désignant par P le poids du thermomètre évalué en eau et par S sa surface,

$$\frac{PU}{S} = h'(B - C);$$

on tirera h' de cette équation.

Cette manière de mesurer le coefficient de conductibilité extérieure pourrait aussi s'appliquer au cas où la chaleur passe d'un solide dans un liquide. On plongerait dans ce liquide un thermomètre revêtu du corps à étudier, et l'on mesurerait sa vitesse de refroidissement; mais cette expérience serait peu exacte, car, au contact du liquide, la surface extérieure du thermomètre prendrait une température intermédiaire entre

celle du milieu et celle du mercure intérieur, et par conséquent le thermomètre n'indiquerait point cette température.

Quant au coefficient de conductibilité intérieure, sa mesure directe soulève de bien plus grandes difficultés, comme on le verra par l'exposé des tentatives faites par Péclet (¹) pour le mesurer sur une substance particulière. Son appareil, dont nous ne ferons connaître que la disposition générale, se composait de deux compartiments : l'un était une caisse que l'on pouvait remplir d'eau à T°; l'autre était un tube à parois peu conductrices, fermé à sa base par un disque de la substance à essayer, et contenant un poids P d'eau à une température t. Ce tube plongeait dans la caisse, et le disque, ayant ses deux faces en contact avec des liquides dont les températures étaient T et t, transmettait de la chaleur, qui échauffait l'eau du tube de t à t' pendant un temps τ. Cette chaleur était donc égale à $P(t'-t)$; d'un autre côté, si t diffère peu de t', on peut admettre que l'eau du tube conserve pendant la durée de l'expérience une température moyenne $\frac{t+t'}{2}$, et la chaleur qui traverse le disque, dont l'épaisseur est e, s'exprime par

$$k\,\frac{T-\frac{t+t'}{2}}{e}\,\tau.$$

En égalant cette expression à la première $P(t'-t)$, on doit trouver k, s'il n'y a pas de cause d'erreur.

Mais l'expérience a montré que les variations de température, observées pendant un temps toujours le même, étaient sensiblement indépendantes de l'épaisseur des disques métalliques et de leur nature, ce qui prouve que la formule ne leur est point applicable. Elle suppose, en effet, les deux faces du disque aux températures des enceintes entre lesquelles il est placé, tandis que vraisemblablement les couches liquides minces en contact avec ces deux faces prennent chacune une température intermédiaire, et les choses se passent comme si l'on étudiait la conductibilité d'un système mixte, composé d'une

(¹) Péclet, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. II, p. 107.

plaque métallique comprise entre deux couches d'eau qui lui sont adhérentes. La conductibilité du métal étant toujours fort grande par rapport à celle du liquide, la conductibilité du système demeure à peu près invariable, quelle que soit la nature ou l'épaisseur de la plaque métallique étudiée.

Ayant reconnu cette grave cause d'erreur, Péclet chercha à y remédier : 1° en diminuant la différence de température des deux enceintes, dont l'une fut maintenue à 25°, l'autre vers 12° ou 14°; 2° en disposant dans l'intérieur de l'appareil des rouages mobiles, garnis de brosses en crin, lesquelles balayaient les deux surfaces du disque et renouvelaient l'eau à son contact. Alors les chaleurs transmises parurent sensiblement en raison inverse des épaisseurs des plaques, comme l'exige la théorie. Toutefois il est probable que la surface des plaques était trop petite, et que l'influence perturbatrice des couches d'eau adhérentes n'avait pas été complétement écartée, car les rapports des nombres qui expriment, d'après Péclet, les conductibilités des différents métaux sont très-éloignés des rapports fournis par les expériences plus récentes et plus précises dont nous rendrons compte ultérieurement.

En prenant pour unité de longueur le centimètre, pour unité de poids le gramme et pour unité de temps la minute, Péclet (1) trouva que le coefficient de conductibilité intérieure du plomb est égal à 2,29, c'est-à-dire que la quantité de chaleur qui traverse en une minute un centimètre carré de surface d'une lame de plomb de $0^m,01$ d'épaisseur, dont les deux faces sont maintenues à des températures différant de 1°, serait capable d'élever de 2°,29 la température de 1^{gr} d'eau. Ce nombre, donné par Péclet, a fait autorité pendant longtemps : on sait aujourd'hui qu'il est pour le moins trois fois trop faible.

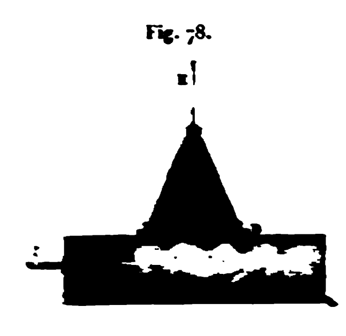
---

(1) Péclet donne, pour la conductibilité intérieure du plomb, 3,82 en prenant pour unité de surface le mètre carré, pour unité de longueur le centimètre, pour unité de temps la seconde, et pour unité de poids le kilogramme. On passe aisément de ce système d'unités au système plus simple adopté aujourd'hui par les physiciens. Il suffit de multiplier les nombres exprimés en unités de Péclet par

$$60 \frac{1}{10000} \frac{1}{10} 1000 = 0,6.$$

Rapprochons de la méthode de Péclet un appareil imaginé par Fourier (¹) et nommé par lui *thermomètre de contact* (*fig.* 78). Il se compose d'un entonnoir A dans lequel plonge un thermomètre E ; il contient du mercure et il est fermé à sa base par une peau de chamois. On le place sur une caisse B remplie de vapeur à T°, et l'on attend que le thermomètre devienne stationnaire à une température t, ce qui arrive lorsque la chaleur gagnée par conductibilité, à travers la peau de chamois, est égale à celle perdue par rayonnement ; on place ensuite, sur la caisse et sous l'entonnoir, une lame de la substance que l'on veut étudier ; alors la chaleur transmise par conductibilité à travers la lame métallique et la peau de chamois devient plus petite, et le thermomètre se fixe à une température stationnaire t', inférieure à t. Si l'on admet que le refroidissement s'opère d'après la loi de Newton, et que la masse de mercure contenue dans l'instrument est à la même température en tous ses points quand le thermomètre est stationnaire, on obtiendra aisément deux équations d'où l'on tirera les coefficients de conductibilité du métal et de la peau de chamois. Mais ce calcul se fonde sur des hypothèses inadmissibles, et il est évident que, la couche de mercure qui touche la peau de chamois n'étant pas incessamment renouvelée, la méthode de Fourier est sujette aux mêmes inconvénients que la méthode adoptée primitivement par Péclet.

Fig. 78.



CAS D'UNE BARRE ALLONGÉE. — Nous allons étudier maintenant la propagation de la chaleur dans une barre très-longue et assez mince pour que la température soit uniforme dans tous les points d'une même section normale. Supposons que cette barre soit chauffée en un de ses points, que nous prendrons pour [illegible]ne des abscisses, et considérons deux sections situées à

(¹) [illegible], *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. XXXVII, p. 291.

des distances x, $x+dx$ et ayant sur le milieu ambiant des excès de température y, $y+dy$.

La tranche comprise entre x et $x+dx$ peut être considérée comme une portion de mur indéfini. Elle reçoit, par sa surface antérieure, une quantité de chaleur $-ks\frac{dy}{dx}$; elle cède aux molécules qui la suivent une autre quantité de chaleur qu'on trouvera en remplaçant y par $y+dy$ dans l'expression précédente, et qui sera

$$-ks\frac{d(y+dy)}{dx} \quad \text{ou} \quad -ks\left(\frac{dy}{dx}+\frac{d^2y}{dx^2}dx\right).$$

Si nous faisons la différence entre la chaleur cédée et perdue, la tranche aura gagné

$$ks\frac{d^2y}{dx^2}dx.$$

D'un autre côté, cette tranche perd, pendant le même temps, par son contour extérieur, une quantité de chaleur proportionnelle : 1° à sa surface $p\,dx$, p étant son périmètre ; 2° à son coefficient de conductibilité extérieure h ; 3° à l'excès de sa température, qui est partout égal à y, si l'on néglige des infiniment petits. Cette perte sera donc $phy\,dx$. Quand l'état stationnaire sera atteint, elle sera égale au gain fait par conductibilité, et l'on aura

$$ks\frac{d^2y}{dx^2}dx = hpy\,dx,$$

ou, en posant $\frac{hp}{ks}=a^2$,

$$\frac{d^2y}{dx^2}=a^2y.$$

Cette équation a pour intégrale générale

$$y = Me^{ax}+Ne^{-ax}. \tag{1}$$

On détermine les constantes M et N en faisant d'abord $x=0$; alors y est égal à l'excès de température du point directement échauffé, et l'on désigne cet excès par A,

$$A = M+N. \tag{2}$$

[redacted]

On obtient ensuite une seconde équation de condition quand on connaît la température de la barre en un second point, correspondant à une valeur déterminée de x. Cette deuxième condition dépend des circonstances dans lesquelles on s'est placé.

Supposons, par exemple, que la barre ait une longueur infinie, ou au moins assez grande pour que la température à son extrémité non échauffée ne diffère pas sensiblement de celle de l'enceinte. Alors, pour $x = \infty$, $y = 0$, et

$$(3) \qquad Me^{\infty} + \frac{N}{e^{\infty}} = 0,$$

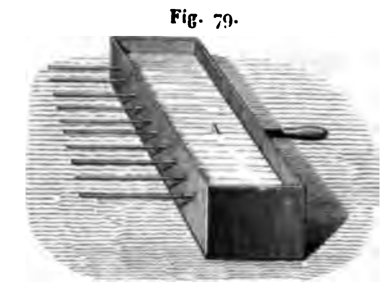
ce qui exige que $M = 0$. Dans ce cas particulier, $N = A$, et l'équation générale devient

$$y = Ae^{-ax};$$

par conséquent, si dans une barre de longueur infinie les distances au point chauffé croissent en progression arithmétique, les excès de température décroissent en progression géométrique.

On peut réaliser ce cas au moyen de l'appareil d'Ingenhousz [1] (*fig.* 79). Il se compose d'une caisse métallique A que l'on remplit d'eau bouillante et sur laquelle sont implantées diverses tiges métalliques horizontales que l'on couvre de cire. Quand l'équilibre est atteint, l'une de leurs extrémités se trouve à 100° et l'autre est à la température de l'atmosphère, si elles sont suffisamment longues. La cire dont elles sont revêtues s'est fondue jusqu'en des points qui sont situés à des distances de la caisse égales à l, l', l'', ..., et qui ont conséquemment un

Fig. 79.



(1) Ingenhousz, *Journal de Physique de Delamétherie*, t. XXXIV.

même excès de température, t. Si l'on considère en particulier deux de ces tiges, on a donc

$$t = 100e^{-al},$$
$$t = 100e^{-a'l'},$$

ce qui exige que

$$\frac{a^2}{a'^2} = \frac{l'^2}{l^2}.$$

On se rappelle maintenant qu'en général $a^2 = \frac{hp}{ks}$. Or h est constant, puisque les barres sont couvertes de cire ([1]), ce qui leur donne le même coefficient de conductibilité extérieure. De plus elles ont la même section s et le même périmètre p; donc

$$\frac{k'}{k} = \frac{l'^2}{l^2},$$

ce qui permet de comparer les coefficients de conductibilité des divers métaux.

Mais, avant de déterminer les rapports des conductibilités, il importe de vérifier la formule générale à laquelle nous sommes parvenus; car elle résulte comme conséquence des hypothèses que nous avons faites sur le rayonnement particulaire. Or on peut le faire sans avoir déterminé les constantes M et N. Considérons, en effet, plusieurs points successifs pris sur la barre à des distances de l'origine x, $x+i$, $x+2i$, $x+3i$, ... ; prenons en particulier les trois premiers, nous aurons, pour x,

$$y = \mathrm{M}e^{ax} + \mathrm{N}e^{-ax};$$

pour $x+i$,

$$y_1 = \mathrm{M}e^{ax+ai} + \mathrm{N}e^{-ax-ai};$$

pour $x+2i$,

$$y_2 = \mathrm{M}e^{ax+2ai} + \mathrm{N}e^{-ax-2ai};$$

donc

$$y + y_2 = \mathrm{M}e^{ax+ai}(e^{ai} + e^{-ai}) + \mathrm{N}e^{-ax-ai}(e^{ai} + e^{-ai}),$$

(1) Ce raisonnement n'est pas tout à fait exact, car la cire étant fondue sur la portion utile des tiges, au moment où l'on observe, elles ne sont plus exactement comparables.

[redacted]

et enfin

$$\frac{y + y_2}{y_1} = e^{ai} + e^{-ai};$$

ce qui montre qu'en considérant sur la barre une série de points équidistants, et en divisant la somme des excès de température de ces points pris de deux en deux par l'excès du point intermédiaire, on obtiendra un quotient constant

$$\frac{y - y_2}{y_1} = \frac{y_1 - y_3}{y_2} = \frac{y_2 + y_4}{y_3} = \ldots = e^{ai} + e^{-ai} = 2n.$$

Si donc on prouve par l'expérience que ces divers quotients sont réellement invariables, on pourra considérer la formule générale (1) comme exacte, et les hypothèses sur lesquelles on s'est appuyé comme suffisantes pour représenter les faits de la conductibilité.

Expériences de vérification. — Les premières expériences de vérification sont dues à Biot (1); elles ont été exécutées sur des barres métalliques très-longues qui étaient placées horizontalement, se recourbaient à l'une de leurs extrémités et plongeaient dans du plomb fondu que l'on maintenait à une température constante. Des cavités équidistantes percées dans la barre étaient remplies de mercure et recevaient les réservoirs de thermomètres sensibles. Après ces expériences, Fourier (2) étudia par le même procédé l'état d'équilibre de la température dans un anneau de fer chauffé en un point. Ces recherches ont vérifié la loi précédente. Enfin Despretz (3) reprit les expériences de Biot et les fit avec plus de soin. L'extrémité A (*fig.* 80) était chauffée par un quinquet C dont la flamme se maintenait constante. La barre traversait ensuite un écran D qui la préservait du rayonnement, et les thermomètres 1, 2, 3, ..., qui étaient très-petits, plongeaient dans des trous assez étroits pour ne point altérer sensiblement la

---

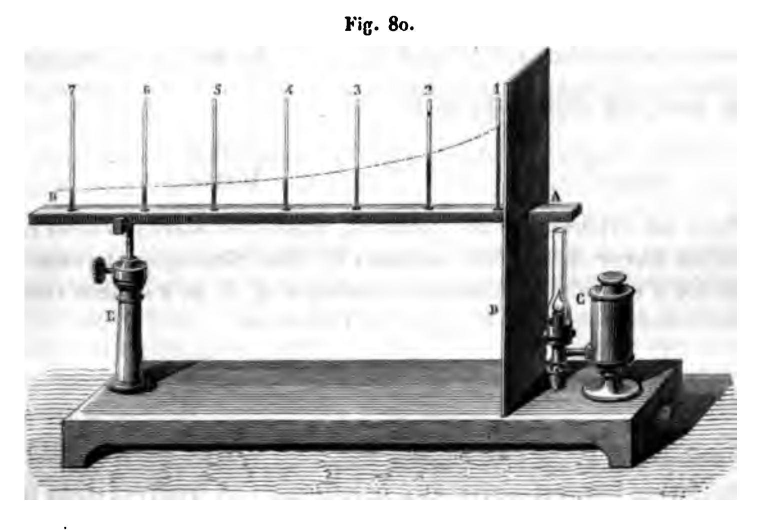
Biot, *Traité de Physique*, t. IV. Biot croyait que la formule à un seul $y = Ae^{-ax}$ s'appliquait même aux barres de longueur finie.

Fourier, *Annales de Chimie et Physique*, 2e série, t. XII.

Despretz, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XIX et XXVI.

continuité de la barre. Pour leur donner un coefficient de conductibilité extérieure identique, Despretz enduisait d'une couche mince de noir de fumée la surface des barres qu'il employait.

Fig. 80.



Voici les nombres de Despretz; ils prouvent que le quotient $2n$ est constant pour les métaux, mais qu'il ne l'est point pour le marbre, ce qui n'a rien d'étonnant, car cette substance est rarement homogène.

NUMÉRO des thermomètres.	CUIVRE.		FER.		PLOMB.		MARBRE BLANC.	
	Excès y	$2n$.	Excès y.	$2n$.	Excès y	$2n$.	Excès y.	$2n$.
1	66°,36	"	62°,90	"	65°,13	"	63°,91	"
2	46,28	2,14	36,69	2,34	29,42	2,72	6,08	10,83
3	32,62	2,15	20,52	2,34	14,93	2,64	1,93	3,87
4	24,32	2,11	12,32	2,33	9,99	"	1,47	"
5	18,63	2,17	8,19	2,31	"	"	"	"
6	16,18	"	8,61	"	"	"	"	"

De ces divers résultats il est aisé de déduire les rapports des

coefficients de conductibilité des substances étudiées. On a, en effet, pour une première barre,

$$e^{ai} + e^{-ai} = 2n, \quad e^{ai} = n + \sqrt{n^2 - 1},$$

$$a = \frac{1}{i} \text{L}.(n + \sqrt{n^2 - 1}) = \sqrt{\frac{hp}{ks}}$$

et, pour une autre substance,

$$a' = \frac{1}{i} \text{L}.(n' + \sqrt{n'^2 - 1}) = \sqrt{\frac{h'p'}{k's'}}.$$

Dans les expériences précédentes, toutes les barres avaient la même forme et la même section; de plus elles étaient recouvertes d'un même vernis; par conséquent, h, p, s étaient respectivement égaux à h', p', s', et l'on avait

$$\frac{k}{k'} = \frac{\log^2(n' + \sqrt{n'^2 - 1})}{\log^2(n + \sqrt{n^2 - 1})}.$$

Despretz, ayant pris comme terme de comparaison le coefficient de l'or, est arrivé aux nombres qu'on trouvera dans le tableau suivant. Connaissant maintenant, d'une part, le rapport de ces coefficients, de l'autre, la valeur absolue de l'un d'eux, on peut calculer tous les autres. C'est ce que l'on a fait ci-après, en admettant comme exact le nombre 2,29 donné par Péclet pour la conductibilité absolue du plomb :

	Coefficients de conductibilité	
	relatifs.	absolus
Or	1000,0	12,77
Argent	973,0	12,43
Platine	981,0	12,52
Cuivre	897,0	11,40
Fer	374,3	4,77
Zinc	363,0	4,64
Étain	303,9	3,88
Plomb	179,6	2,29
Marbre	23,0	0,29
Porcelaine	12,2	0,14
Terre de fourneaux	11,4	0,14

Les coefficients de conductibilité absolus, calculés comme il

vient d'être dit, sont certainement beaucoup trop faibles; mais les nombres mêmes qui se rapportent aux coefficients relatifs ne méritent pas une grande confiance.

Dans toutes les expériences précédentes, les barres métalliques étaient nécessairement assez grosses, puisqu'il fallait y creuser des cavités pour introduire les thermomètres; par conséquent, il est probable que la température n'était pas exactement la même dans toute l'étendue d'une section normale, et l'on pouvait craindre que les cavités, bien que remplies de mercure, n'altérassent l'homogénéité des métaux étudiés. Ces causes probables d'erreur déterminèrent M. Langberg (1) à remplacer les grosses barres par des fils très-fins et à mesurer leurs températures en divers points, par une petite pile thermo-électrique formée de deux éléments seulement, dont la soudure était appliquée et pressée sur le contour du fil. Cette pile se reliait avec un galvanomètre, et les températures aux points touchés se déduisaient des déviations de l'aiguille aimantée. Ces expériences, trop peu soignées, ont donné des résultats qui ne sont point en accord avec la théorie de Fourier.

MM. Wiedemann et Franz (2) ont repris ces expériences par la même méthode, mais avec plus de précautions. Les barres employées avaient environ $0^m,50$ de longueur et $0^m,006$ de diamètre; elles étaient argentées par la galvanoplastie et polies au gratte-brosse. On pouvait donc les considérer comme ayant la même conductibilité extérieure.

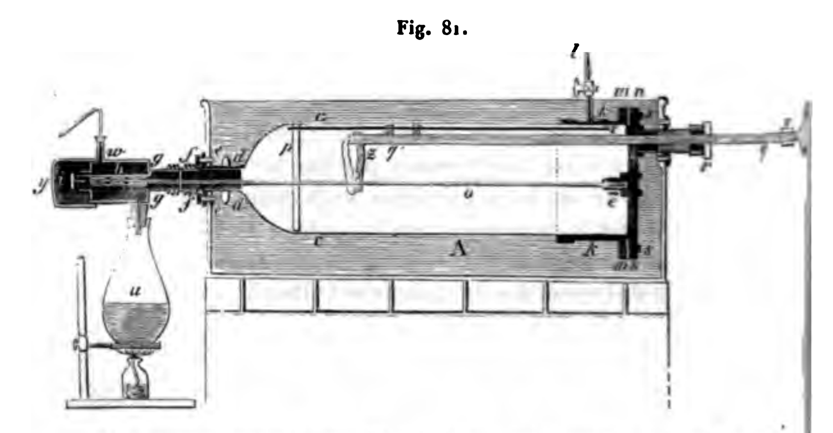
Ces barres sont fixées horizontalement dans une longue cloche en verre, dont l'ouverture est fermée par une plaque de cuivre *ss* (*fig.* 81); elles s'appuient d'une part sur un support métallique *e*, et traversent par leur autre extrémité la tubulure *dd*, et un tube *gg* qui, d'abord large, se rétrécit en *h* et se ferme par une vis *i*. La partie rétrécie *h* est entourée d'une étuve *yw* qui reçoit la vapeur fournie par une chaudière *u*, et par conséquent l'extrémité de la barre est amenée à une température sensiblement constante et égale à 100°.

(1) LANGBERG, *Annales de Poggendorff*, t. LXVI, p. 1.

(2) WIEDEMANN et FRANZ, *Annales de Poggendorff*, t. LXXXIX, p. 497; et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 107.

La pince thermo-électrique [1] se voit en z, fixée à l'extrémité d'un tube de verre qq', et les deux fils qui reçoivent le courant traversent ce tube jusqu'en ab pour se rejoindre ensuite au galvanomètre. Enfin ce tube qq' est mobile dans une boîte à étoupes r, et pouvant être enfoncé plus ou moins, il permet de faire glisser la pince sur la barre et de l'amener successivement en divers points de la règle.

Fig. 81.



On a commencé par déterminer, au moyen d'expériences directes, les rapports des déviations galvanométriques aux températures des points touchés. Cela se faisait en échauffant, dans l'appareil même, un cylindre creux d'acier rempli de mercure et contenant un thermomètre. Pendant que celui-ci mesurait la température, le galvanomètre indiquait la déviation correspondante, et l'on construisit une Table faisant connaître les températures pour chacune des déviations.

Cela fait, quand on opérait sur une barre, on plaçait successivement la pince en des points équidistants x, $x-i$, $x+2i$, ..., et l'on calculait comme précédemment les rapports $\frac{y+y_2}{y_1}$, $\frac{y_1+y_3}{y_2}$, ... Ces rapports furent trouvés égaux

[1] Dans des expériences ultérieures, MM. Wiedemann et Franz ont creusé dans les tiges employées des cavités destinées à contenir du mercure et des thermomètres, c'est-à-dire sont revenus sur un point à la méthode de Despretz; les résultats obtenus n'ont pas été altérés par ce nouveau mode d'opération.

entre eux, soit que l'on fît les mesures dans le vide, soit qu'on les reprît dans l'air.

On put ensuite calculer comme précédemment les rapports des coefficients de conductibilité, et l'on trouva les résultats qui suivent. MM. Wiedemann et Franz ont ensuite fait remarquer que ces conductibilités diffèrent très-peu des conductibilités électriques que nous étudierons par la suite :

	Coefficients de conductibilité	
	électrique relative.	calorifique relative.
Argent	100,0	100,0
Cuivre	73,3	73,6
Or	58,5	53,2
Laiton	21,5	23,6
Zinc	24,0	19,0
Étain	22,6	14,5
Fer	13,0	11,9
Acier	»	11,6
Plomb	10,7	8,5
Platine	10,3	8,4
Palladium	»	6,3
Bismuth	1,9	1,8

MESURES FONDÉES SUR L'OBSERVATION DE L'ÉTAT VARIABLE. — Les méthodes que nous avons exposées jusqu'ici sont fondées sur la mesure des températures à l'état permanent. L'observation de l'état variable permet aussi d'arriver, dans certains cas particuliers, à la mesure absolue du coefficient de conductibilité intérieure.

Ainsi M. Neumann (¹) chauffait une barre métallique par l'une de ses extrémités, et, cessant de chauffer, il observait la marche du refroidissement en différents points. La théorie de la conductibilité fournit, pour représenter l'état variable de la barre à partir d'un état initial connu (correspondant à l'instant où l'on cesse de chauffer), des formules qui ne dépendent que des coefficients de conductibilité interne et externe, et de quantités fournies par l'observation. On peut donc calculer exactement

(¹) F. NEUMANN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LXVI, p. 183. *Voir* aussi VERDET, *Conférences de Physique faites à l'École Normale*, p. 1 et suiv.

ces coefficients. Voici les nombres obtenus par M. Neumann, en prenant pour unité de temps la seconde, pour unité de longueur le centimètre et pour unité de poids le gramme :

Substances.	Conductibilité calorifique absolue
Cuivre	66,47
Laiton	18,12
Zinc	18,42
Maillechort	6,56
Fer	9,82
Houille	0,018
Soufre fondu	0,033
Glace	0,312

Les conductibilités relatives déterminées par MM. Wiedemann et Franz ont entre elles des rapports presque identiques à ceux des conductibilités absolues données par M. Neumann. Ainsi, d'après les premiers, le rapport de la conductibilité du cuivre à celle du fer est 6,18, et 6,76 d'après le dernier. En admettant le nombre de Neumann pour la conductibilité absolue du fer, les expériences de Wiedemann et Franz fourniront, pour les conductibilités absolues, les valeurs suivantes :

Argent	81,60
Cuivre	60,00
Or	43,40
Laiton	19,26
Zinc	15,48
Étain	11,82
Fer	9,82
Acier	9,48
Plomb	6,90
Platine	6,84
Palladium	5,16
Bismuth	1,46

M. Angström (¹) fit aussi des expériences directes pour mesurer la conductibilité absolue des métaux. Son procédé con-

(¹) Angström, *Annales de Pogg.*, t. CXIV, p. 513, CXVIII, p. 423, et CXXII, p. 628, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 379.

sistait à observer l'état périodique des températures aux divers points d'une barre alternativement chauffée dans l'eau bouillante ou refroidie vers zéro, sur une portion de sa longueur prise au milieu de la barre et à intervalles égaux de douze minutes environ. La théorie de la conductibilité fournit, pour ce cas, des formules d'où M. Angström a déduit les valeurs suivantes des coefficients de conductibilité :

Cuivre	54,62	(à 51°)
	55,72	(à 38)
Fer	9,77	(à 53)
Argile et sable	0,205	
Argile humide	0,226	

Le nombre obtenu par M. Angström pour la conductibilité absolue du fer coïncide presque absolument avec celui de Neumann; mais, pour le cuivre, la différence est assez considérable : le nombre de Wiedemann et Franz se trouve être justement la moyenne de ceux de Neumann et d'Angström. Il faut sans doute attribuer ces différences à la difficulté d'obtenir des barres des métaux très-conducteurs parfaitement homogènes et identiques entre elles. Ainsi le nombre de Wiedemann et Franz, relatif au cuivre, est la moyenne de déterminations faites par eux sur deux échantillons différents; et, pour un même échantillon, les nombres trouvés à l'aide de diverses portions de la barre diffèrent plus entre eux que leur moyenne ne diffère de celle qui se rapporte à l'argent.

En ce qui concerne la variation du coefficient de conductibilité des solides avec la température, on ne possède que des renseignements contradictoires. Cette variation est d'ailleurs peu sensible.

CAS GÉNÉRAL DE LA CONDUCTIBILITÉ. — Nous avons à peu près épuisé ce que l'expérience a appris sur la conductibilité des solides isotropes. Cependant le physicien ne peut se désintéresser tout à fait des formules qui conviennent à des cas plus compliqués, non encore abordés par l'expérience. Leur étude sommaire élargira nos idées, et nous préparera à aborder d'autres branches de la Physique où les mêmes formules reviendront souvent, bien qu'avec une signification différente.

Considérons un corps quelconque homogène et isotrope. Soient x, y, z les coordonnées rectangulaires de l'un de ses points M, V sa température au temps t; V est une fonction continue des coordonnées et du temps

$$V = f(x, y, z, t).$$

Par le point M (*fig.* 82) menons trois plans parallèles aux plans coordonnés, et concevons un parallélépipède infiniment petit, construit sur ces trois plans, avec les longueurs d'arête dx, dy, dz. A travers la face P du parallélépipède parallèle au plan des zy, passe, dans le sens OX et pendant le temps dt, une quantité de chaleur proportionnelle au coefficient de conductibilité k de la substance, à la surface $dy dz$ de la face P, et enfin à $-\frac{dV}{dx}$ et à dt

Fig. 82.

$$-k dy dz \frac{dV}{dx} dt,$$

celle qui sort par la face P' sera de même

$$-k dy dz dt \frac{d\left(V + \frac{dV}{dx} dx\right)}{dx} = -k dy dz \left(\frac{dV}{dx} + \frac{d^2V}{dx^2} dx\right) dt.$$

Si l'on se borne à considérer les faces P et P', le gain de chaleur est

$$k dx dy dz \frac{d^2V}{dx^2} dt.$$

De la même manière les deux autres couples de faces donnent lieu, pendant le temps dt, aux absorptions de chaleur

$$k dx dy dz \frac{d^2V}{dy^2} dt,$$

$$k dx dy dz \frac{d^2V}{dz^2} dt,$$

oit, pour le gain total de chaleur,

$$k\,dx\,dy\,dz\left(\frac{d^2V}{dx^2}+\frac{d^2V}{dy^2}+\frac{d^2V}{dz^2}\right)dt.$$

Désignons par C la chaleur spécifique de la substance et par ρ a densité. La température du parallélépipède subit, par suite lu gain de chaleur, l'accroissement $\frac{dV}{dt}\,dt$, et par suite on peut xprimer la chaleur absorbée par

$$C\rho\frac{dV}{dt}\,dt.$$

galant ces deux expressions, on obtient l'équation différentielle u problème

$$(4)\qquad \frac{d^2V}{dx^2}+\frac{d^2V}{dy^2}+\frac{d^2V}{dz^2}=\frac{C\rho}{k}\frac{dV}{dt}.$$

ette équation se rapporte à l'état variable des températures. uand l'état permanent est atteint, c'est-à-dire que chaque point st arrivé à une température V qui ne varie plus avec le temps, $\frac{dV}{dt}=0$, et l'équation (4) se réduit à

$$(5)\qquad \frac{d^2V}{dx^2}+\frac{d^2V}{dy^2}+\frac{d^2V}{dz^2}=0.$$

es équations (4) et (5) sont de la plus haute importance dans iverses parties de la Physique mathématique [1].

L'équation (5) exprime la condition la plus générale à laquelle doit satisfaire, pour être stable, la distribution des températures dans un milieu conducteur. Pour déterminer complètement la fonction V, il faut connaître, dans chaque cas, la

---

(1) L'équation (5) convient en particulier pour représenter les pressions V u sein d'un liquide incompressible en mouvement, les tensions électriques V ux différents points d'un conducteur à trois dimensions traversé par un ourant stationnaire, le potentiel V dans l'espace extérieur à un système de orps électrisés ou dans l'intérieur d'un conducteur électrisé (*voir* t. I), etc. De même l'équation (1) se rapporte à l'état variable d'un courant, etc, etc.

manière dont la chaleur s'introduit dans le corps par certains points de la surface libre et la manière dont elle en sort. On peut supposer, par exemple, qu'une portion limitée de la surface est en rapport avec un milieu dont la température a une valeur constante C, tandis que le reste de cette surface est en rapport avec un milieu à température $D < C$. Soient alors $d\sigma$ un élément de surface, h et h' les coefficients de conductibilité extérieure relatifs aux deux milieux, et désignons par dn une petite longueur prise sur la normale à l'élément $d\sigma$ et vers l'intérieur ou vers l'extérieur du solide, suivant qu'il y a de la chaleur absorbée ou dégagée au point correspondant; on aura

$$(6) \qquad - k \frac{dV}{dn} d\sigma = h (C - V) d\sigma$$

en un point quelconque de la surface qui absorbe de la chaleur, et

$$(6\ bis) \qquad - k \frac{dV}{dn} d\sigma = h' (V - D) d\sigma,$$

en tout point de la surface par où se perd la chaleur. Les équations (6) et (6 *bis*) sont dites les ***équations à la surface*** et achèvent de définir la fonction V.

SURFACES ISOTHERMES. — LIGNES ET CANAUX DE PROPAGATION. — L'équation

$$V = \varepsilon,$$

où ε est une constante quelconque, représente une surface passant par tous les points du solide dont la température est ε. Une telle surface se nomme ***surface isotherme***. Le coefficient ε est le ***paramètre thermométrique***.

La chaleur, n'ayant aucune tendance à se propager d'un point à une autre sur une surface à température constante, se propage normalement aux surfaces isothermes.

Donnons au paramètre thermométrique des accroissements égaux et infiniment petits $d\varepsilon$; nous obtiendrons une série de surfaces isothermes infiniment voisines, et si nous considérons une ligne astreinte à être normale à toutes ces surfaces (trajectoire orthogonale), ce sera ce qu'on appelle une *ligne de propagation*.

A l'état permanent (¹), le flux de chaleur qui traverse en une unité de temps un élément $d\sigma$ de la surface isotherme $V = \varepsilon$ a pour expression $-k\,d\sigma\frac{dV}{dn}$; prenons pour valeur de dV la quantité fixe $d\varepsilon$; la quantité dn est alors la portion de normale interceptée entre la surface $V = \varepsilon$ et $V = \varepsilon + d\varepsilon$. Les flux de chaleur qui traversent des surfaces égales $d\sigma$, en différents points de la surface isotherme $V = \varepsilon$, sont donc en raison inverse de la distance normale dn de cette surface à la surface $V = \varepsilon + d\varepsilon$. Là où les deux surfaces sont très-voisines, le flux de chaleur est considérable ; il est faible là où elles sont écartées; il est constant si les deux surfaces sont partout équidistantes.

On voit de même que, le long d'une même ligne de propagation, le flux de chaleur $-k\frac{d\varepsilon}{dn}$, rapporté à l'unité de surface, varie en raison inverse des segments dn découpés sur cette ligne par les surfaces isothermes successives correspondant à des accroissements $d\varepsilon$ égaux du paramètre thermométrique.

Prenons sur l'une des surfaces isothermes une étendue traversée, pendant l'unité de temps, par l'unité de chaleur, et considérons l'ensemble des lignes de propagation qui passent par son contour; ces lignes, prolongées jusqu'à la surface libre du corps, formeront une sorte de tube ou de canal, parcouru dans toute son étendue par un même flux de chaleur de 1^{cal} par seconde. Cette chaleur pénètre par une portion de surface libre interceptée par le canal, et sort par une deuxième portion de surface libre, après avoir traversé normalement toutes les surfaces isothermes que rencontre le tuyau. Les parois du tuyau ne livrent passage à aucun mouvement calorifique.

La considération des surfaces isothermes, des lignes et des canaux de propagation permet de se représenter d'une manière très-nette et de figurer, d'après les principes ordinaires de la

(¹) Les théorèmes qui suivent s'étendent aussi à l'état variable; mais alors les surfaces isothermes et les lignes de propagation se déforment d'une manière continue, ainsi que le flux de chaleur $-k\frac{dV}{dn}d\sigma$ rapporté à l'unité de temps.

Géométrie descriptive, la distribution des températures et le mouvement de la chaleur dans les corps conducteurs. Il est utile de se familiariser avec ces surfaces, ces lignes et ces canaux, dont l'usage tend à se généraliser de plus en plus dans diverses branches de la Physique moderne.

Nous avons étudié la propagation de la chaleur dans un mur indéfini. Dans ce cas les surfaces isothermes sont des plans parallèles aux deux faces du mur et équidistants; les lignes de propagation sont normales aux faces du mur, et les canaux de propagation sont des cylindres droits, de section invariable.

Concevons deux murs accolés, d'épaisseurs e et e', de conductibilités k et k', dont les faces extrêmes sont maintenues aux températures A et B ; il est évident que les surfaces isothermes sont encore des plans parallèles aux faces des murs, et que la surface de séparation est elle-même une surface isotherme. Quant à l'espacement de ces surfaces, il suffit de remarquer que le flux de chaleur à travers l'unité de surface de l'un de ces plans est $-k\frac{d\varepsilon}{dn}$ dans le premier mur, $-k\frac{dt}{dn'}$ dans le second, et, puisque les deux flux doivent être égaux, on a

$$\frac{dn}{dn'}=\frac{k}{k'};$$

l'espacement des plans isothermes dans chaque mur est proportionnel au coefficient de conductibilité correspondant.

La considération des surfaces isothermes et des canaux de propagation peut quelquefois dispenser d'avoir recours, pour la détermination de V, à la méthode générale qui consiste dans l'intégration des équations (2) et (3). Comme exemples, considérons le cas d'une sphère creuse de rayons intérieur et extérieur r et R, et dont les deux surfaces sont maintenues aux températures constantes A et B. Dans ce cas, il est évident que les surfaces isothermes sont des sphères concentriques, et les lignes de propagation des rayons. Les sections des tubes de propagation, à différentes distances du centre, sont proportionnelles au carré du rayon ρ des surfaces isothermes correspondantes, et par suite le flux de chaleur $-k\frac{dV}{d\rho}$, correspondant

à l'unité de surface sur l'une quelconque des surfaces isothermes, est, en raison inverse de ρ^2,

$$-k\frac{dV}{d\rho}=\frac{m}{\rho^2};$$

on a donc

$$V=\frac{m}{k}\frac{1}{\rho}+n;$$

m et n sont deux constantes à déterminer par les conditions relatives aux surfaces de rayon r et R, dont les températures sont A et B :

$$A=\frac{m}{k}\frac{1}{r}+n,$$

$$B=\frac{m}{k}\frac{1}{R}+n;$$

d'où

$$m=k\frac{A-B}{\frac{1}{r}-\frac{1}{R}},\qquad n=\frac{\frac{B}{r}-\frac{A}{R}}{\frac{1}{r}-\frac{1}{R}},$$

$$V=\frac{(A-B)\frac{1}{\rho}+\frac{B}{r}-\frac{A}{R}}{\frac{1}{r}-\frac{1}{R}}.$$

La quantité de chaleur qui traverse la sphère en une seconde est

$$Q=4\varpi k\frac{A-B}{\frac{1}{r}-\frac{1}{R}},$$

ou, si l'on pose $R-r=e$,

$$Q=4\varpi k\frac{A-B}{e}Rr.$$

La quantité de chaleur qui traverserait par seconde une surface $4\varpi r^2$ sur un mur de même substance et d'épaisseur e, dont les deux faces seraient maintenues aux températures A et B, serait

$$Q'=4\varpi k\frac{A-B}{e}r^2,$$

Le rapport $\frac{Q}{Q'} = \frac{R}{r}$ ne devient égal à l'unité que quand le rayon de la sphère devient infini ([1]).

Traitons encore le cas d'un cylindre creux, indéfini dans le sens de ses génératrices, de rayons extérieur R et intérieur r, et dont les deux surfaces sont maintenues respectivement aux températures B et A. Les surfaces isothermes sont des cylindres concentriques, les lignes de propagation des rayons. Limitons un canal de propagation par deux plans diamétraux et par deux plans perpendiculaires à l'axe du cylindre ; les sections de ce canal, par des cylindres concentriques de rayon arbitraire ρ, sont en raison inverse de ces rayons, et l'on a

$$-k\frac{dV}{d\rho} = \frac{m}{\rho}.$$

En intégrant et déterminant les constantes par les conditions à la surface, on trouve la valeur de V

$$V = \frac{(B - A)\log\rho - B\log r + A\log R}{\log R - \log r}.$$

La quantité de chaleur transmise par seconde à travers une portion du cylindre de hauteur égale à 1 est

$$Q = 2\varpi k \frac{A - B}{\log R - \log r};$$

posant $R - r = e$, on transforme aisément cette expression en

([1]) Pour mesurer le coefficient de conductibilité d'un corps, Dulong (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. VIII, p. 113 et 225, et *Journal de l'École Polytechnique*, XVIIIe cahier) avait imaginé de remplir de glace une sphère creuse plongée dans une enceinte à 100°, et de recueillir l'eau de fusion produite au bout d'un temps τ. On aurait ainsi obtenu Q, d'où l'on aurait tiré k. Dulong admettait que les sphères étaient d'assez grand rayon par rapport à leur épaisseur pour que l'on eût $Q = Q'$. Mais on ne peut admettre que les deux surfaces de la sphère soient réellement l'une à 100°, l'autre à zéro. Elles possèdent des températures intermédiaires x et y difficiles à déterminer, puisque la loi du passage de la chaleur d'un solide à un liquide immobile s'effectue partie par conductibilité, en partie par rayonnement et par convection. [L'exp]érience de Dulong ne peut donc être réalisée avec profit.

cette autre

$$Q = 2\varpi k \frac{A - B}{\log\left(1 + \frac{e}{r}\right)};$$

à travers une surface $2\varpi r$ d'un mur de même substance et de même épaisseur s'écoulerait une quantité Q'

$$Q' = 2\varpi k \frac{A - B}{e} r.$$

Le rapport

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{\frac{e}{r}}{\log\left(1 + \frac{e}{r}\right)}.$$

ne devient égal à l'unité que pour $r = \infty$.

Si l'on suppose le cylindre limité par deux plans perpendiculaires à l'axe, mais imperméables à la chaleur, la solution que nous venons de trouver subsiste, même quand on suppose les deux plans infiniment voisins; par suite, les équations ci-dessus se rapportent aussi au cas de la propagation de la chaleur dans un anneau plan circulaire dont les circonférences intérieure et extérieure sont maintenues aux températures A et B.

CONDUCTIBILITÉ DES CRISTAUX. — Nous n'avons considéré jusqu'ici que des solides isotropes. Si en un point de la masse d'un tel corps on suppose concentré un foyer de chaleur, celle-ci se propagera dans tous les sens avec une égale rapidité; les surfaces isothermes seront toujours des sphères, et le flux de chaleur s'écoulera toujours normalement aux surfaces d'égale température.

Mais, dans les corps organisés ou à structure cristalline, la conductibilité intérieure peut ne pas être la même dans toutes les directions. Lamé (¹) a étudié théoriquement ce mode particulier de conductibilité, et démontré que, dans ce cas, les surfaces isothermes, autour d'un foyer calorifique concentré en un point, sont des ellipsoïdes à trois axes inégaux. De nombreux

(¹) Lamé, *Leçons sur la Théorie analytique de la chaleur*; Paris, 1861.

expérimentateurs ont établi la réalité de ce mode de conduction de la chaleur, et vérifié la loi de Lamé.

MM. de la Rive et de Candolle (1) ont reconnu que le bois conduit moins bien la chaleur dans le sens perpendiculaire aux fibres que suivant le sens de leur direction, et ce fait a été vérifié par Tyndall (2) et par Knoblauch (3). M. Jannettaz (4) a constaté des différences analogues dans la conductibilité des minéraux clivables non cristallisés, tels que le gneiss ou l'ardoise par exemple; la conductibilité était plus grande dans le sens parallèle à la schistosité que dans le sens perpendiculaire.

La conductibilité des cristaux a été étudiée surtout par de Senarmont (5). A cet effet, ce savant taillait des lames minces dans les cristaux à étudier, et, les couvrant de cire pour leur donner une conductibilité extérieure uniforme, il les échauffait ensuite par un de leurs points. A cet effet, il perçait en leur milieu un trou étroit dans lequel il engageait un fil d'argent chauffé par son extrémité. La cire fond à partir de ce trou et forme, à la limite de la fusion, un bourrelet qui persiste après le refroidissement et qui dessine une courbe isotherme. Cette courbe est un cercle quand la lame est symétrique dans tous les sens; elle est une ellipse lorsque cette symétrie n'existe point. On conçoit qu'en taillant dans un même cristal des plaques différemment inclinées par rapport aux axes de cristallisation, et, en observant dans chaque cas la position de l'ellipse, on peut conclure la forme des surfaces isothermes qu'on obtiendrait si l'on échauffait la substance par un point intérieur. De Senarmont a reconnu ainsi que cette surface est un ellipsoïde.

1° Dans le système cubique, cet ellipsoïde se réduit à une sphère.

---

(1) De la Rive et de Candolle, *Bibliothèque universelle de Genève*, t. XXXII

(2) Tyndall, *Philosophical magazine*, 4e série, t. V et VI, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIX, p. 348.

(3) Knoblauch, *Annales de Poggendorff*, t. CV, p. 623.

(4) Jannettaz, *Journal de Physique* de M. d'Almeida, t. V, p. 150, et *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 5.

(5) De Senarmont, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXI, p. 4.., t. XXII, p. 179; t. XXIII, p. 257.

2° Dans le deuxième et le troisième système, où le cristal admet un axe de symétrie, l'ellipsoïde est de révolution autour de cet axe.

3° Dans le quatrième système, où l'on trouve trois axes inégaux perpendiculaires entre eux, l'ellipsoïde a aussi ses axes inégaux ; ils ont la même direction que ceux de la cristallisation.

4° Le cinquième système possède un axe cristallographique perpendiculaire au plan des autres qui sont inclinés entre eux, et l'ellipsoïde a l'un de ses axes confondu avec le premier, et les deux autres dans des directions qu'on ne peut assigner *a priori*.

5° Enfin, dans le sixième système, où l'on trouve trois axes de cristallisation inclinés entre eux, les axes de l'ellipsoïde isotherme n'ont pas de direction qu'on puisse formuler en loi.

Les recherches plus récentes de M. Von Lang ([1]) et de M. Jannettaz ont étendu à un très-grand nombre de cristaux les résultats obtenus par de Senarmont, mais sans établir de relations nouvelles et générales; nous nous bornerons à renvoyer aux Mémoires originaux.

CONDUCTIBILITÉ DES LIQUIDES. — Le mercure possède une conductibilité comparable à celle des autres métaux; elle serait, d'après M. Gripon, égale aux 0,41 de celle du plomb. Les autres liquides transmettent très-mal la chaleur, et c'est le plus souvent par des courants intestins qu'ils s'échauffent. Quand, par exemple, on place un vase cylindrique plein d'eau sur un foyer, la partie inférieure du liquide s'échauffe directement, et, devenant en même temps moins dense, elle s'élève dans le vase en transportant la chaleur avec elle. C'est ce que l'on montre en mêlant de la sciure de bois au liquide. On la voit monter contre les parois, redescendre vers l'axe et accuser ainsi l'existence d'un courant liquide continu, ascendant dans les points qui s'échauffent le plus et descendant dans les parties qui ne subissent point l'action directe du feu.

Au contraire, toutes les fois qu'on empêche ces déplace-

([1]) Von Lang, *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 29.

ments intérieurs de se produire, on diminue presque jusqu'à l'annuler la transmission calorifique. Si l'on échauffe de l'eau par sa surface supérieure, les couches qui éprouvent l'action du foyer restent au sommet, et l'on ne parvient que très-lentement à augmenter la température des parties sous-jacentes.

Rumford (¹) plaça dans deux cylindres de verres identiques des quantités égales d'eau qu'il fit congeler; puis il versa au-dessus 1^{kg} d'eau à 100° dans le premier vase et 1^{kg} d'eau à zéro dans le second. Aussitôt les couches qui touchaient à la glace prirent leur maximum de densité, arrivèrent à 4° et s'interposèrent, comme un écran mauvais conducteur, entre la glace et le liquide supérieur, qui était à 100° dans le premier vase et à zéro dans le second. Au bout d'un temps suffisamment long, on reconnut, par des pesées, que la même quantité de glace avait été fondue dans les deux appareils, et que, par conséquent, la masse d'eau à 100° qui se trouvait dans le premier n'avait point envoyé de chaleur par conductibilité jusqu'à la glace.

Si l'on prend deux ballons égaux, le premier vide, le second bourré de coton cardé, tous deux munis d'un thermomètre placé au centre, et qu'on y verse des poids égaux d'eau bouillante, elle se refroidit rapidement dans le vase où elle est libre, et très-lentement dans celui où ses mouvements sont gênés par le coton. Inversement, si tous deux sont à la température de l'atmosphère et qu'on les plonge dans de l'eau bouillante, on voit que le réchauffement (comme précédemment le refroidissement) se fait très-vite dans le premier ballon, et qu'il est à peu près nul dans le second.

Ces expériences montrent donc que la conductibilité de l'eau est très-faible. Rumford allait même plus loin et niait qu'elle existât. Il pensait que les échauffements ou les refroidissements que l'on observe dans l'expérience précédente ne sont dus qu'à l'impossibilité où l'on est d'annuler complétement les mouvements du liquide. Cependant Nicholson (²),

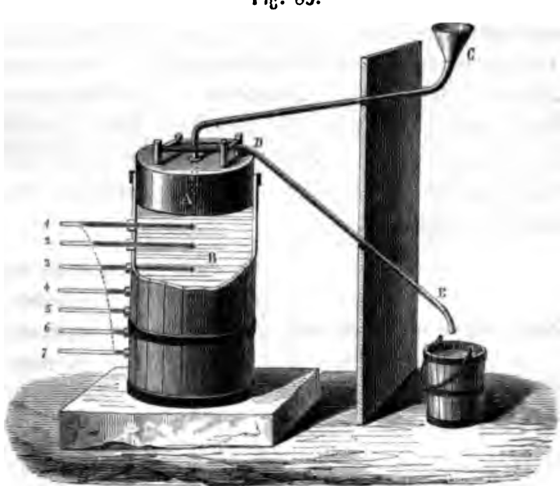
(¹) Rumford, *Experimental essays*, essay VII, et *Journal de Physique de Delamétherie*, t. IV.

(²) Nicholson, dans son *Journal*, t. V, p. 197.

puis Murray ([1]), ont fait voir que les liquides échauffés par le haut transmettent de la chaleur à des thermomètres disposés au-dessous de leur surface, même quand ils sont contenus dans des vases de glace à zéro qui ne peuvent s'échauffer.

Despretz ([2]) reprit ensuite cette question, et non-seulement il confirma l'existence de cette conductibilité, mais il prouva que les liquides suivent la loi de Fourier. Il fit disposer un tonneau en bois B (*fig.* 83), qui avait $1^{m},50$ de hauteur, que

Fig. 83.



l'on remplissait d'eau, et qui était percé d'ouvertures où s'enfonçaient des thermomètres, 1, 2, ..., 7, dont les réservoirs étaient alignés sur l'axe. Au sommet de ce tonnneau se trouvait un vase de cuivre A contenant de l'eau chaude que l'on faisait arriver par un tube CA, et qui s'échappait par un autre conduit DE. Toutes les précautions étaient prises pour éviter des réchauffements par rayonnement.

L'expérience ayant été prolongée pendant trente-six heures, et l'état stationnaire étant atteint depuis longtemps, on trouva

([1]) MURRAY, *System of Chemistry*, 3e édition, t. Ier, p. 305.

([2]) DESPRETZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XIX, p. 97, et t. XXXIV, p. 422.

que les excès de température des thermomètres suivaient la loi de Fourier : $y = Ae^{-ax}$.

Thermomètres.	Excès.	Quotients.
1	29,21	»
2	20,57	1,42
3	14,78	1,39
4	10,35	1,41
5	7,22	1,43
6	5,03	1,44

De nombreuses recherches sur la conductibilité des liquides ont été entreprises dans ces dernières années, notamment par MM. Paalzow (¹), Guthrie (²), Lundquist (³) et Winkelmann (⁴), mais elles n'ont pas fourni de résultats bien concordants. Nous nous bornerons à citer, à titre de renseignement, les nombres suivants, trouvés par M. Lundquist en employant la méthode de Angström.

Liquides.	Densité.	Conductibilité absolue.
Solutions de sulfate de zinc.	1,237	0,0986
	1,252	0,0949
	1,382	0,0949
Eau	1.	0,0933
Eau salée	1,178	0,0895
Acide sulfurique	1,123	0,0900
	1,207	0,0868
	1,372	0,0754

(¹) Paalzow, *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 618.
(²) Guthrie, *Philosophical magazine*, 4ᵉ série, t. XXXV et XXXVII.
(³) Lundquist, voir le *Traité de Physique* de Wüllner, 3ᵉ édition, p. 398.
(⁴) Winkelmann, *Ibid.*

CHAPITRE II.

LOIS EMPIRIQUES DU REFROIDISSEMENT. CONDUCTIBILITÉ DES GAZ.

Formule de Newton. — Recherches de Dulong et Petit : 1° expériences préliminaires; 2° expériences dans le vide; 3° expériences dans les gaz. — Loi de Newton comme approximation. — Expériences de MM. de la Provostaye et Desains.
Anciennes expériences sur la conductibilité des gaz. — Mesure de leur conductibilité. — Théorie mécanique de la conductibilité des gaz.

LOIS DU REFROIDISSEMENT.

Pour étudier la conductibilité des solides et des liquides, nous nous sommes placés dans quelques cas très-simples, tels que ceux du mur et de la barre, et il nous a suffi, pour mesurer les coefficients de conductibilité, de posséder quelques notions très-élémentaires sur la manière dont la chaleur pénètre dans les corps et dont elle les abandonne. La question de la conductibilité des gaz est beaucoup plus compliquée; car, s'il est difficile, dans le cas des liquides, de se mettre à l'abri des courants, *a fortiori* les gaz, plus dilatables et plus mobiles, sont-ils sujets à éprouver, sous l'influence de la chaleur, des mouvements variables et continus qui mêlent toutes leurs parties, et tendent à établir dans toute leur masse une température uniforme. Aussi les physiciens ont-ils longtemps désespéré de pouvoir mesurer la conductibilité des gaz.

Après bien des essais infructueux, que nous résumerons un peu plus tard, on a trouvé la solution du problème dans l'étude d'une question en apparence encore plus compliquée, celle de la vitesse du refroidissement d'un corps dans une enceinte vide d'abord et remplie ensuite, sous une pression très-faible, du gaz que l'on veut étudier.

Nous allons exposer avec quelques développements les expériences auxquelles a donné lieu l'étude du refroidissement. Bien que plusieurs d'entre elles aient aujourd'hui perdu de leur intérêt, au point de vue des résultats, elles ne fournissent pas moins, par leur ensemble, un exemple des plus remarquables de la manière dont doivent être dirigées les recherches expérimentales, pour débrouiller les éléments qui interviennent dans un phénomène complexe, dont la théorie est inconnue.

FORMULE DE NEWTON (¹). — Considérons un corps dont tous les points sont à la même température, et supposons-le enfermé dans une enceinte dont la température est plus basse. Sa surface libre est le siége d'un mouvement calorifique, et l'on peut admettre que, si l'excès de sa température sur celle de l'enceinte est suffisamment petit, la quantité de chaleur qui passe par unité de temps à travers l'unité de surface est proportionnelle à cet excès. Soit S la surface totale, le corps perdra pendant le temps dx une quantité de chaleur dq

$$dq = \mathrm{ES}t\,dx.$$

E est un coefficient caractéristique de la nature du corps soumis au refroidissement et de l'état de sa surface, ainsi que de la nature, de la densité, de l'état de repos ou de mouvement, etc., du milieu ambiant. Soient P le poids du corps, C sa chaleur spécifique; la perte de chaleur dq produira un abaissement de température $-dt$, tel que

$$dq = -\mathrm{PC}\,dt.$$

On a donc

$$\frac{dt}{dx} = -\frac{\mathrm{ES}}{\mathrm{PC}}\,t. \tag{1}$$

Le quotient $-\frac{dt}{dx}$ s'appelle la *vitesse de refroidissement*; on voit que cette quantité est proportionnelle à l'excès de température. La formule (1) exprime ce que l'on appelle la *loi de Newton*.

(¹) NEWTON, *Transactions philosophiques*, 1701, n° 270; *Principes*, livre III, prop. 8; coroll. 4; *Opuscules*, t. II, p. 423, opuscule 21.

En intégrant l'équation (1) et exprimant que, pour $x = 0$, l'excès est égal à t_0, on obtient la loi suivant laquelle doivent varier les températures du corps qui se refroidit

$$(2) \qquad t = t_0 e^{-\frac{ES}{PC}x}.$$

Pour savoir dans quels cas les hypothèses qui nous ont conduit à la loi de Newton sont acceptables, il suffit de déterminer expérimentalement les limites entre lesquelles la formule (2) se trouve vérifiée.

Pour cette étude, on peut se contenter de prendre un thermomètre, de mesurer de minute en minute l'excès t de sa température sur le milieu environnant, et de chercher ensuite si ces excès décroissent en progression géométrique quand les temps croissent en progression arithmétique. Or on trouve que cela est approximativement vrai quand t ne dépasse pas 50 ou 60°; par conséquent la loi est exacte jusque-là, et la chaleur perdue rapportée à l'unité de temps peut s'exprimer par SEt. On fera dans la suite un fréquent usage des formules (1) et (2).

Quand t prend des valeurs plus grandes, la loi de Newton commence par être moins approchée et finit par devenir tout à fait inexacte. Voici comment Delaroche (¹) a opéré pour le démontrer.

Il suspendait dans l'air un creuset de platine plein de mercure, et porté à une température T qu'on mesurait par un thermomètre plongé dans l'intérieur. Ce creuset envoyait dans tous les sens et dans chaque direction déterminée une quantité de chaleur qui, si la loi de Newton est vraie, était proportionnelle à l'excès $T - \theta$.

A une certaine distance était suspendu un thermomètre très-sensible qui recevait une portion de la chaleur émise, qu'on peut représenter par $A(T - \theta)$; il s'échauffait, arrivait à une température maximum T', beaucoup plus petite que T; il rayonnait dans tous les sens, et ce rayonnement, qui n'était pas sensiblement modifié par la présence du creuset, puisque

(¹) Delaroche, *Sur le calorique rayonnant* (*Journal de Physique de Delamétherie*, t. LXXV, p. 201); et *Traité de Physique de Biot*, t. IV, p. 628.

celui-ci sous-tendait un angle très-petit, peut être représenté par $B(T' - \theta)$. Au moment de l'équilibre, on a

$$A(T-\theta) = B(T'-\theta), \quad \frac{T-\theta}{T'-\theta} = \frac{B}{A}.$$

Or, le thermomètre étant toujours à une température basse, la loi de Newton s'y applique, tandis que, le creuset étant très-échauffé, on ne sait pas si $A(T - \theta)$ est l'expression exacte de la perte de chaleur qu'il éprouve. Mais, si cette expression est vraie, le rapport de $T - \theta$ à $T' - \theta$ sera constant, et réciproquement; par conséquent, il suffit de chercher si ce rapport est invariable ou non pour justifier ou infirmer la loi de Newton.

Il faut remarquer qu'il n'est pas nécessaire que le creuset soit maintenu à une température constante; il suffit que l'on observe le moment où le thermomètre atteint un maximum: car alors les pertes et gains de chaleur de ce thermomètre pendant un temps très-court ne diffèrent que d'un infiniment petit de ce qu'elles seraient si T demeurait invariable. Voici les nombres trouvés par Delaroche; ils démontrent que la loi qui nous occupe n'est pas vraie au delà de 80°.

$T - \theta$.......	81°	131°	172°	175°	205°
$t - \theta$.......	4°,7	9°,1	13°,1	14°,1	17°,4
Rapport.....	17,23	14,39	12,80	11,97	11,80

Il faut donc ne considérer la loi de Newton que comme une première approximation, et chercher des lois plus générales: c'est ce qu'ont fait Dulong et Petit [1] dans un travail remarquable que nous allons exposer.

RECHERCHES DE DULONG ET PETIT.

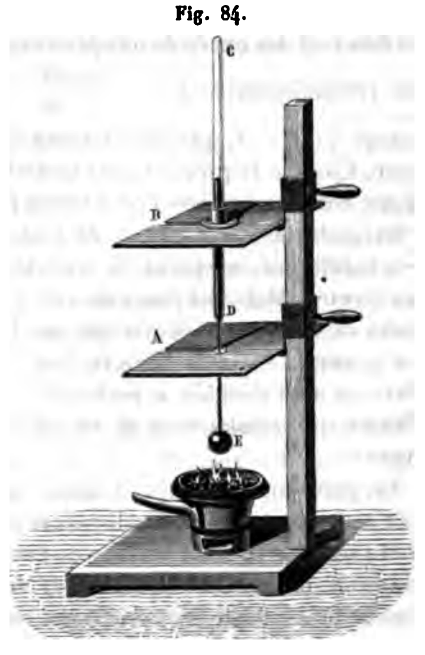
Avant d'entrer dans le détail des expériences, il faut faire remarquer que le refroidissement d'un corps dépend de sa conductibilité; car, une fois qu'il est commencé, les parties extérieures deviennent moins chaudes que les couches profondes.

---

[1] Dulong et Petit, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. VII, p. 225 et 337.

et la surface perd d'autant plus de chaleur, par rayonnement, qu'elle en reçoit davantage de l'intérieur, par la conductibilité. Cette cause de complication du phénomène doit surtout se présenter dans les solides ; mais on peut penser qu'elle est sensiblement nulle avec les liquides ; car alors les courants intérieurs agissent pour rétablir l'uniformité de température au milieu de la masse, à mesure que le rayonnement tend à la détruire. Dulong et Petit n'ont étudié que ce cas relativement simple et se sont contentés d'observer le refroidissement éprouvé par de gros thermomètres à mercure. C'était opérer avec un liquide bon conducteur qui avait le double avantage d'être à tout instant également chaud dans tous ses points et de mesurer lui-même sa température, par le volume qu'il occupait dans la tige thermométrique. Alors le refroidissement ne dépendait plus que de la surface, et on la changeait à volonté en couvrant le réservoir, soit de noir de fumée, soit de feuilles d'argent, soit de tout autre corps appliqué sur le verre.

Fig. 84.



Ces thermomètres sont composés de deux parties qu'il faut distinguer : 1° le réservoir, qui est très-gros et constitue le corps dont on veut mesurer le refroidissement : on l'échauffe directement au-dessus d'un fourneau (*fig.* 84) ; 2° la tige, que l'on préserve de l'action du foyer par des écrans A et B, qui reste toujours à la température de l'enceinte et ne se refroidit pas. Elle est jointe au réservoir par un tube très-étroit DE qui empêche les courants du mercure de circuler et la chaleur de

se communiquer par conductibilité du réservoir à la tige. Il faudra corriger toutes les observations : 1° parce que la tige et le réservoir ont des températures différentes; 2° parce que le mercure froid de la tige rentre dans le réservoir quand la température baisse et augmente la vitesse du refroidissement. Ces deux corrections se feront au moyen de formules qu'il est facile de trouver et que nous ne donnerons pas.

On peut se proposer de déterminer par l'expérience, ou bien la fonction des excès de température t, qui exprimera la vitesse de refroidissement $f(t) = -\frac{dt}{dx} = v$, ou bien la fonction du temps $\varphi(x) = t$, qui représentera la loi des excès de température. Comme la première est la dérivée de la seconde prise en signe contraire et que l'on pourra passer de la différentielle à l'intégrale ou inversement de l'intégrale à la différentielle, il est indifférent, au point de vue théorique, de chercher l'une ou l'autre. Mais, au point de vue expérimental, il faut choisir celle des deux fonctions qui est la plus simple, et comme, en général, c'est la dérivée qui est dans ce cas, Dulong et Petit se sont décidés à rechercher la formule qui exprime la vitesse du refroidissement en fonction des excès de température.

Ce parti une fois pris, il fallait savoir comment on mesurerait cette vitesse de refroidissement. Elle ne peut être directement observée; mais Dulong et Petit ont pu la calculer par une méthode détournée. Après avoir échauffé le thermomètre et l'avoir placé dans les conditions où ils voulaient étudier son refroidissement, ils suivaient en même temps l'abaissement progressif de sa température et la marche d'un compteur à secondes, et à des temps représentés par

$$0, \quad x_1, \quad x_2, \quad x_3, \quad \ldots,$$

ils notaient les excès de température correspondants

$$t_0, \quad t_1, \quad t_2, \quad t_3, \quad \ldots.$$

Ils reconnurent ensuite que, pour tous leurs thermomètres et quelles que fussent les conditions dans lesquelles on les

plaçait, les excès peuvent se lier entre eux par une formule empirique analogue à celle de Newton :

$$(3) \qquad t = t_0 A^{\alpha x + \beta x^2}.$$

Ils déterminaient par trois mesures, faites à trois époques différentes, les paramètres A, α, β, qui sont, bien entendu, variables avec le thermomètre et avec toutes les circonstances qui influent sur le refroidissement, et, en mettant leurs valeurs dans la formule (3), ils obtenaient empiriquement la valeur de t. Sa dérivée prise en signe contraire

$$(4) \qquad -\frac{dt}{dx} = -t(\alpha + 2\beta x)\log A,$$

représente, empiriquement aussi, la vitesse du refroidissement.

De la première formule on peut déduire la valeur de x qui correspond à un excès quelconque t, remplacer cette valeur dans la seconde et calculer la vitesse de refroidissement qui correspond à cet excès. Il y aura ensuite à comparer entre elles les diverses valeurs de ces vitesses et à en chercher la loi.

1° EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES. — Il faut commencer par nous rendre compte des diverses circonstances qui peuvent influer sur la vitesse du refroidissement. Or il est évident que celle-ci doit dépendre de tous les éléments qui peuvent établir une différence entre les divers thermomètres : 1° de la masse M du liquide thermométrique ; 2° de sa nature N ; 3° de la forme et de l'étendue de la surface extérieure S du réservoir ; 4° de la nature et de l'état de cette surface, c'est-à-dire d'un coefficient spécifique E; elle doit dépendre encore : 5° de la température θ de l'enceinte et, 6°, de l'excès t du thermomètre. En réunissant toutes ces influences, on voit que la vitesse du refroidissement sera une fonction de M, N, S, E, t, θ. Posons

$$(5) \qquad v = f(M, N, S, E, t, \theta).$$

Ce n'est point tout encore. Un corps se refroidit non-seulement par le rayonnement, mais encore par le gaz au milieu auquel il est plongé, car ce gaz s'échauffe au contact de la surface et enlève de la chaleur : 1° en raison de sa conductibilité

propre, dont nous constaterons ultérieurement l'existence; 2° par suite des courants qui s'établissent dans sa masse ou par convection; mais ces deux modes de transport de la chaleur n'ont pas été distingués par Dulong et Petit; d'où il résulte que leurs recherches sur le pouvoir refroidissant des gaz n'ont pu fournir que des formules empiriques applicables, entre certaines limites, à l'appareil même qu'ils employaient, mais manquant tout à fait de généralité. Dulong et Petit ont admis que la chaleur enlevée par le gaz pouvait varier seulement avec sa nature G, avec sa pression p, avec sa température θ, avec l'excès t de température du corps échauffé, enfin avec les éléments qui différencient les divers thermomètres entre eux.

D'après cela, Dulong et Petit ont considéré la vitesse totale du refroidissement V comme composée de deux termes seulement (il aurait fallu en distinguer trois), l'un v (formule 5), qui représente l'effet du rayonnement; l'autre P, qui représentera en bloc le pouvoir refroidissant du gaz par conductibilité et par convection; nous l'exprimerons par

$$\varphi(M, N, S, E, G, p, t, \theta).$$

Nous aurons ainsi

$$(6)\quad V = f(M, N, S, E, \theta, t) + \varphi(M, N, S, E, G, p, t, \theta).$$

Pour compléter cette longue énumération, il faudrait dire encore que le refroidissement est une fonction de la grandeur de l'enceinte, de la nature de ses parois et de toutes les circonstances qui font changer la chaleur qu'elle absorbe, qu'elle prend au gaz et qu'elle renvoie vers le thermomètre. Il faudrait enfin exprimer que la vitesse V dépend essentiellement de l'espèce particulière des radiations émises. Mais Dulong et Petit ne se sont point occupés de ces influences.

La manière dont ces physiciens envisageaient la question du refroidissement leur imposait la marche à suivre dans leurs recherches; ils ont successivement étudié l'influence de chacune des variables, en laissant toutes les autres constantes.

Influence de la masse. — On prit d'abord trois thermomètres

à mercure dont les réservoirs sphériques avaient $0^m,02$, $0^m,04$, $0^m,07$ de diamètre ; ils différaient par conséquent par la masse M de mercure et par l'étendue S de la surface. Après les avoir chauffés, on observa leur refroidissement dans l'air à $\theta°$, et par les formules (3) et (4) on calcula, comme nous l'avons expliqué précédemment, les vitesses de refroidissement v_1, v_2, v_3 de ces trois thermomètres, pour des excès de température égaux t. Naturellement ces vitesses sont d'autant moindres que la masse est plus considérable ; mais on trouva que leurs rapports demeurent constants, quelle que soit la valeur commune de t. Cela prouve que, la masse et la surface changeant, les vitesses de refroidissement peuvent s'exprimer par une fonction identique multipliée par un coefficient variable avec M et S. Voici les résultats :

Influence de M *et de* S.

EXCÈS t	V_1	V_2	V_3	$\frac{V_1}{V_2}$	$\frac{V_1}{V_3}$
100°	18,92	8,97	5,00	2,11	3,78
80	14,00	6,60	3,67	2,12	3,81
60	9,58	4,56	2,52	2,10	3,80
40	5,93	2,80	1,56	2,12	3,80
20	2,75	1,30	0,73	2,11	3,77

Influence de la nature du liquide et de la forme du vase. — Dulong et Petit ont ensuite étudié, exactement de la même manière, les influences exercées soit par la forme du vase, soit par la nature du liquide. Pour reconnaître la première, ils employaient deux vases de même nature, l'un cylindrique, l'autre sphérique ; pour observer la seconde, ils faisaient refroidir un même ballon successivement rempli de mercure, d'alcool et d'eau. Ils calculaient les vitesses correspondant à des excès égaux, et ils ont trouvé que leur rapport était constant.

Influence de la nature du liquide.

EXCÈS t	MERCURE V	EAU V_1	$\frac{V}{V_1}$
60°	3,03	1,39	0,458
50	2,47	1,13	0,452
40	1,89	0,85	0,450
30	1,36	0,62	0,456

Ces expériences montrent, en résumé, que la vitesse totale du refroidissement V pourra être exprimée par un facteur constant m, dépendant de la surface extérieure S, de la nature N et de la masse M du liquide, multiplié par une somme de deux fonctions, l'une variant avec E, t et θ, l'autre avec E, t, θ et de plus avec la nature du gaz G et avec sa pression p. L'expression générale que nous avons posée précédemment se réduit donc à

$$V = mf(E, t, \theta) + m\varphi(E, G, p, t, \theta).$$

Influence de la nature de la surface. — On voit que la question commence à se simplifier; si l'on change ensuite la nature de la surface, si l'on fait refroidir, par exemple, deux vases, l'un en verre, l'autre en fer-blanc, tous deux remplis d'eau, on trouve que le rapport des vitesses correspondant à des excès égaux n'est plus constant. On en conclut qu'il ne suffit plus de multiplier par un *même* facteur constant les deux fonctions qui composent la valeur de V pour exprimer l'effet du changement de surface. On trouverait des résultats analogues pour les autres variables.

Influence de la nature de la surface.

EXCÈS t	VERRE V	FER-BLANC V_1	$\frac{V}{V_1}$
60°	1,39	0,90	1,54
50	1,13	0,73	1,55
40	0,85	0,54	1,57
30	0,62	0,38	1,63
20	0,37	0,21	1,76

2° **EXPÉRIENCES DANS LE VIDE.** — Nous allons maintenant exposer les expériences qui ont eu pour but de chercher la forme des fonctions f et φ, l'une exprimant le rayonnement, l'autre le pouvoir refroidissant du gaz ambiant; nous ramènerons la question à sa plus grande simplicité en opérant d'abord dans le vide. Cette partie des recherches de Dulong et Petit est à

Fig. 85.



peu près irréprochable, et nous apprend presque tout ce que nous savons aujourd'hui sur ce sujet.

La vitesse de refroidissement v due au rayonnement dans le vide ne dépend plus que de trois éléments, E, θ et t :

$$v = m f(\mathrm{E}, \theta, t).$$

L'enceinte au milieu de laquelle se fait le refroidissement est un ballon de laiton A (*fig.* 85), qui a $0^m,3$ de diamètre. Il est

peint intérieurement au noir de fumée, et il se prolonge à sa partie supérieure par un col métallique, sur lequel on peut visser et serrer, par un boulon, une cloche de verre B. Une tubulure latérale D permet de raccorder le ballon avec une machine pneumatique et de faire le vide à l'intérieur. Enfin ce ballon est soutenu par trois tiges dans un grand vase FG plein d'eau, que l'on échauffait par un courant de vapeur. Par ce moyen on maintenait l'enceinte à une température qui demeurait fixe pendant une série d'expériences et qui pouvait être ou très-haute ou très-basse.

Quand on voulait observer, on échauffait le thermomètre sur un fourneau (*fig.* 93), et lorsque le mercure était arrivé en haut de la tige, à la température de 350° environ, on plongeait l'instrument dans le ballon, de manière à mettre son réservoir au centre ; puis on le recouvrait avec la cloche B ; on faisait le vide aussi complétement que possible, c'est-à-dire à 3 ou 4^{mm}, et l'on observait la marche décroissante du thermomètre de minute en minute.

Outre les corrections que nous avons déjà indiquées, il fallait encore en faire une autre. La machine ne donne, en effet, qu'un vide approché et laisse dans le ballon une quantité déterminée de gaz dont l'action refroidissante est loin d'être nulle. Mais Dulong et Petit firent à cet égard une correction, d'après les résultats de leurs expériences ultérieures sur le refroidissement par les gaz.

Le tableau suivant résume toutes les observations qui ont été faites avec un thermomètre à boule nue. Vis-à-vis des nombres de la première colonne, qui représentent les excès de température du thermomètre, on a écrit les vitesses, calculées par la formule empirique, pour des températures variables θ de l'enceinte. Les vitesses correspondent, v à $\theta = 0$, v_1 à $\theta = 20$, v_2 à $\theta = 40$, et v_3 à $\theta = 60$. Il nous reste à discuter ces divers résultats :

Vitesses de refroidissement dans le vide.

EXCÈS t	$\theta = 0$ v observée.	calculée.	$\frac{v_1}{v}$	$\theta = 20$ v_1 observée.	calculée.	$\frac{v_2}{v_1}$	$\theta = 40$ v_2 observée.	calculée.	$\frac{v_3}{v_2}$	$\theta = 60$ v_3 observée.	calculée.
240	10,69	10,68	1,16	12,40	12,40	1,16	14,35	14,44	″	″	″
220	8,81	8,82	1,18	10,41	10,36	1,15	11,98	12,00	″	″	″
200	7,40	7,34	1,16	8,58	8,56	1,16	10,01	9,97	1,15	11,64	11,61
180	6,10	6,03	1,15	7,04	7,01	1,16	8,20	8,17	1,16	9,55	9,30
160	4,89	4,81	1,16	5,67	5,68	1,17	6,61	6,62	1,16	7,68	7,71
140	3,88	3,89	1,17	4,57	4,54	1,16	5,32	5,29	1,15	6,14	6,16
120	3,02	3,05	1,17	3,56	3,56	1,17	4,15	4,14	1,17	4,84	4,82
100	2,30	2,33	1,18	2,74	2,72	1,15	3,16	3,17	1,16	3,68	3,69
80	1,74	1,72	1,15	1,99	2,00	1,16	2,30	2,33	1,18	2,73	2,71
10	″	″	″	1,40	1,38	1,16	1,62	1,61	1,16	1,88	1,87

Loi relative à la température de l'enceinte. — Considérons d'abord les vitesses qui se trouvent sur les mêmes lignes horizontales, c'est-à-dire qui correspondent à des excès égaux et à des températures de l'enceinte 0, 20°, 40°, 60°, lesquelles croissent en progression arithmétique. Divisons v_1 par v, v_2 par v_1, v_3 par v_2, nous trouvons que les quotients sont égaux entre eux et à 1,16; d'où il résulte que, pour des excès quelconques, mais égaux, *les vitesses de refroidissement croissent en progression géométrique quand les températures de l'enceinte croissent en progression arithmétique.*

Il suit de cette loi que les vitesses, correspondant à un même excès et à des températures variables de l'enceinte, peuvent se présenter par ka^θ. Si les valeurs de l'excès changent, k change avec elles; k est donc une fonction de t que l'on peut écrire $k = \varphi(t)$. Par suite, l'expression générale de la vitesse, pour toute valeur de t et de θ, sera

$$v = \varphi(t)\, a^\theta.$$

Pour déterminer a, il suffit de remarquer que deux vitesses

consécutives v_n et v_{n+1}, correspondant à un même excès t et à des valeurs θ et $\theta + 20$ de la température de l'enceinte, sont entre elles dans un rapport constant et égal à 1,16. On a donc

$$v_n = \varphi(t)\, a^{\theta}, \quad v_{n+1} = \varphi(t)\, a^{\theta+20},$$

et

$$\frac{v_{n+1}}{v_n} = a^{20} = 1,16;$$

d'où

$$a = \sqrt[20]{1,16} = 1,0077,$$

enfin

$$v = \varphi(t)(1,0077)^{\theta}.$$

Influence des excès t. — Jusqu'à présent la marche suivie dans ces recherches a été purement expérimentale, et la loi précédente n'est que la traduction et la généralisation des résultats mesurés. Mais, pour continuer cette étude, Dulong et Petit abandonnent entièrement cette méthode expérimentale, et ils font les deux hypothèses suivantes :

1° Ils admettent que non-seulement le thermomètre rayonne vers l'enceinte, mais que d'un autre côté l'enceinte aussi rayonne vers lui. Si ce thermomètre ne recevait rien en échange de ce qu'il perd, il aurait une vitesse de refroidissement absolue v_1 ; si, au contraire, il ne rayonnait pas, il éprouverait par l'action de l'enceinte un réchauffement absolu v_2 ; mais, comme il est à la fois soumis à ces deux phénomènes inverses, il possède une vitesse relative de refroidissement égale à la différence des vitesses absolues v_1 et v_2.

2° Dulong et Petit supposent enfin que la vitesse absolue de refroidissement v_1 est une fonction $F(t+\theta)$ de la température $t+\theta$ du thermomètre, et que sa vitesse de réchauffement absolue v_2 est la même fonction $F(\theta)$ de la température θ de cette enceinte. Cette double hypothèse n'a pas été et ne peut être démontrée ; mais elle recevra une sorte de confirmation si les conséquences auxquelles elle va nous conduire se justifient. Nous poserons donc, pour exprimer la vitesse réelle de refroidissement,

$$v = F(t+\theta) - F(\theta),$$

d'après la loi trouvée précédemment,

$$F(t+\theta) - F(\theta) = \varphi(t)(a^\theta).$$

$=$ o,

$$F(t) - F(o) = \varphi(t),$$

en retranchant,

$$F(t+\theta) - F(t) - F(\theta) + F(o) = \varphi(t)(a^\theta - 1).$$

'on change dans cette expression t en θ et θ en t, on trouve

$$F(\theta+t) - F(\theta) - F(t) + F(o) = \varphi(\theta)(a^t - 1).$$

premier membre n'ayant pas changé, le second conserve la me valeur, et l'on a

$$\varphi(t)(a^\theta - 1) = \varphi(\theta)(a^t - 1);$$

suite,

$$\frac{\varphi(t)}{a^t - 1} = \frac{\varphi(\theta)}{a^\theta - 1}.$$

s deux membres de cette équation sont des fonctions idenues de t et de θ, et, puisqu'elles conservent la même valeur and la variable change, il faut qu'elles soient constantes. peut donc poser

$$\frac{\varphi(t)}{a^t - 1} = m \quad \text{ou} \quad \varphi(t) = m(a^t - 1),$$

l'expression générale de la vitesse du refroidissement dans vide est

$$) \qquad v = -\frac{dt}{dx} = ma^\theta(a^t - 1).$$

Il ne faut pas oublier maintenant que cette formule est la nséquence des deux hypothèses que nous venons de faire, qu'il est nécessaire de la vérifier *a posteriori*. Dans cette tention on a calculé les valeurs de v correspondant aux mpératures θ et aux excès t inscrits dans le tableau précént, et l'on a comparé l'expérience à la formule. On peut voir ie les nombres calculés et observés sont très-sensiblement aux; par suite nous admettrons la formule précédente.

Enfin, pour terminer ce qui reste à dire sur le refroidisse-

ment dans le vide, il faut voir comment la nature de la surface intervient pour changer la vitesse v. A cet effet, Dulong et Petit ont observé le même thermomètre, soit en laissant sa surface nue, soit en la couvrant d'une feuille d'argent; les vitesses ont été différentes, mais en rapport constant quand t et θ demeuraient les mêmes. Ainsi, quand on opère dans le vide, la nature de la surface ne fait changer que le coefficient m, et a ne variant ni avec cette surface ni avec la masse et la nature du liquide est constant pour tous les corps et égal à 1,0077.

En intégrant l'équation (7), on trouve

$$(8) \qquad x = \frac{1}{ma^{\theta} \log a}\left(\log \frac{a^{t}-1}{a^{t}}\right) + C.$$

C'est la relation qui lie les excès aux temps du refroidissement.

3° **EXPÉRIENCES DANS LES GAZ.** — Si, après avoir observé le refroidissement d'un thermomètre dans une enceinte vide, on recommence les expériences dans la même enceinte contenant de l'air ou un gaz quelconque, on trouve, toutes choses égales d'ailleurs, que le refroidissement est plus rapide, ce qui prouve, conformément à nos prévisions, que les gaz enlèvent, par leur contact avec la surface du thermomètre, une quantité de chaleur qu'il faut maintenant déterminer. Pour y arriver, Dulong et Petit ont opéré comme précédemment, avec cette différence qu'après avoir fait rapidement le vide dans le ballon ils y introduisaient le gaz dans lequel ils voulaient observer, et le maintenaient à une pression constante p. Ils observaient les excès t et les temps x, et calculaient, par les formules (3) et (4), les vitesses totales de refroidissement pour chaque valeur de t.

Ces vitesses V sont la somme de la vitesse v qui se produirait dans le vide et de la vitesse P qui est due à l'action du gaz; or v peut se calculer par la formule

$$v = ma^{\theta}(a^{t} - 1),$$

et, en le retranchant de V, on obtient la vitesse de refroidissement P, qui est produite par le contact du gaz et que nous nommerons à l'avenir le *pouvoir refroidissant*.

Rappelons-nous maintenant que P doit être une fonction de

la nature de la surface du thermomètre, c'est-à-dire d'une variable E, de l'excès t, de la température θ, enfin de la nature G et de la pression p du gaz :

$$P = m\varphi(E, \theta, t, G, p).$$

On va, comme précédemment, étudier l'influence de ces divers éléments en faisant varier l'un d'eux pendant que les autres demeureront constants.

1. *Influence de la nature de la surface.* — Dulong et Petit ont commencé par faire refroidir dans l'air un même thermomètre avec une surface d'abord nue et ensuite argentée, ce qui a donné les nombres suivants :

	Pouvoir refroidissant de l'air. $p = 720^{mm}$, $\theta = 20°$.	
Excès.	Boule nue.	Boule argentée.
200°	5,48	5,43
180	4,75	4,79
160	4,17	4,19
140	3,51	3,52
120	2,90	2,88
100	2,27	2,32

Par conséquent, l'influence exercée par la nature de la surface est absolument nulle, et la variable E n'entrera pas dans la formule. Cela nous explique un premier résultat. Nous avons fait voir en commençant que la nature de cette surface change la loi du refroidissement total dans l'air; nous trouvons maintenant que cela est dû à cette circonstance que la vitesse partielle dans le vide est proportionnelle à E, tandis que le pouvoir refroidissant du gaz en est absolument indépendant. Ce résultat des expériences de Dulong et Petit est d'une grande importance au point de vue de l'étude de la conductibilité des gaz.

2. *Influence de la température de l'enceinte.* — Pour reconnaître l'influence de la température θ de l'enceinte, on a opéré dans l'air à une pression de 720^{mm} et à des températures θ qui furent portées à 20°, 40°, 60°, 80° dans quatre séries d'expériences successives. Or on a trouvé que les vitesses correspondant à des excès égaux étaient invariables, quel que

fût θ; elles seraient donc indépendantes de la température de l'enceinte. Ce résultat ne peut être tout à fait rigoureux, car nous verrons que la conductibilité des gaz varie avec leur température. Il ne peut donc s'agir que d'une sorte de compensation qui s'établit, relativement à θ, entre la variation des deux termes confondus par Dulong et Petit dans la fonction P.

Influence de la température θ de l'enceinte.

EXCÈS t	POUVOIR REFROIDISSANT DE L'AIR. Pression 720mm.			
	$\theta = 20°$.	$\theta = 40°$.	$\theta = 60°$.	$\theta = 80°$.
200°	5,48	5,46	"	"
180	4,75	4,70	4,79	"
160	4,17	4,16	4,20	4,13
140	3,51	3,55	3,55	3,49
120	2,90	2,93	2,94	2,88
100	2,27	2,28	2,24	2,25
80	1,77	1,73	1,71	1,78
60	1,23	1,17	1,18	1,20

3. *Influence de la pression.* — Dès lors le pouvoir refroidissant d'un gaz ne serait fonction que de l'excès t, de la pression p et de la nature du gaz G :

$$P = m\varphi(t, p, G).$$

Pour déterminer cette fonction, Dulong et Petit commencèrent par opérer dans l'air sous les pressions 720, 360, 180, 90mm, qui décroissent suivant une progression géométrique dont la raison est $\frac{1}{2}$, et trouvèrent que, les excès étant quelconques, mais égaux, les pouvoirs refroidissants décroissent aussi en progression géométrique dont la raison est $\frac{1}{1,366}$; c'est ce que fait voir le tableau suivant :

Influence de la pression.

EXCÈS	POUVOIR REFROIDISSANT DE L'AIR.						
t	$p = 720^{mm}$ P	$\frac{P}{P_1}$	$p = 360^{mm}$ P_1	$\frac{P_1}{P_2}$	$p = 180^{mm}$ P_2	$\frac{P_2}{P_3}$	$p = 90^{mm}$ P_3
200°	5,48	1,37	4,01	1,36	2,93	1,34	2,20
180	4,75	1,35	3,52	1,35	2,62	1,37	1,90
160	4,17	1,37	3,03	1,37	2,21	1,36	1,62
140	3,51	1 34	3,62	1,37	1,91	1,36	1,40
120	2,90	1,37	2,12	1,35	1,57	1,37	1,15
100	2,27	1,34	1,69	1,37	1,23	1,36	0,90
80	1,77	1,37	1,29	1,34	0,96	1,37	0,70
60	1,23	1,36	0,90	1,37	0,65	1,35	0,48
40	0,75	"	"	"	"	"	"
20	0,32	"	"	"	"	"	"

Désignons par P et P' les pouvoirs refroidissants de l'air pour des excès égaux et sous des pressions p et p' ; soit

$$p = 2^n p',$$

on aura, d'après la loi qui vient d'être énoncée,

$$P = (1,366)^n P',$$

d'où

$$\log \frac{p}{p'} = n \log 2, \quad \log \frac{P}{P'} = n \log(1,366),$$

ou

$$\frac{\log \frac{P}{P'}}{\log \frac{p}{p'}} = \frac{\log(1,366)}{\log 2} = 0,45,$$

ce qui donne

$$\frac{P}{p^{0,45}} = \frac{P'}{p'^{0,45}};$$

donc le rapport $\frac{P}{p^{0,45}}$ est constant, et, en l'appelant μ,

$$P = \mu p^{0,45}.$$

μ est une fonction, qu'il faudra déterminer, de l'excès t et de la nature du gaz. D'après cela, le pouvoir refroidissant de l'air serait proportionnel à une puissance de sa pression qui est 0,45. Nous verrons que cet accroissement de P avec p doit être attribué uniquement à la convection : la conductibilité des gaz est indépendante de la pression.

Les mêmes expériences ayant été répétées avec d'autres gaz, Dulong et Petit reconnurent que la même loi s'applique à chacun d'eux avec une puissance de la pression qui est différente de l'un à l'autre, et dont nous désignerons l'exposant par c. Voici quelle est la valeur de c d'après Dulong et Petit :

Air..................	$c = 0,45$
Acide carbonique.......	$c = 0,517$
Hydrogène............	$c = 0,38$
Gaz oléfiant...........	$c = 0,501$

Tous ces résultats n'ont qu'une valeur purement empirique.

4. *Influence de l'excès de température.* — En discutant le tableau précédent et en comparant les pouvoirs refroidissants de l'air qui correspondent à diverses valeurs de t, mais à des valeurs égales de p, on trouve que, si les excès croissent comme les termes d'une progression géométrique dont la raison est 2, ces pouvoirs refroidissants croissent eux-mêmes suivant une progression géométrique dont la raison est 2,33. Ainsi l'on trouve :

Influence des excès de température ($p = 720^{mm}$).

Excès.	P.	Rapport.
160°	4,18	2,35
80	1,77	2,30
40	0,75	2,33
20	0,32	»

Cette loi étant la même que celle qui est relative aux pressions, on en déduit de la même manière que la quantité μ peut être exprimée par une certaine puissance de t, et l'on trouve

$$\mu = nt^{1,233},$$

par suite

$$P = nt^{1,233}p^c.$$

La quantité de chaleur qui traverse par conductibilité un mur de gaz est simplement proportionnelle à la différence de température t de ses deux faces. Ici encore la loi exprimée par la formule de Dulong et Petit n'a qu'une valeur toute empirique.

5. *Influence de la nature du gaz.* — Nous avons déjà trouvé que c est variable avec le gaz au milieu duquel se fait le refroidissement. L'expérience prouve de même que le coefficient n change de valeur quand ce gaz change de nature; mais l'exposant 1,233 est le même pour tous les fluides élastiques, quels qu'ils soient.

Si maintenant nous faisons la somme de la vitesse de refroidissement v, qui est due au rayonnement, et du pouvoir refroidissant P du gaz, nous obtenons

$$(7) \qquad V = ma^{\theta}(a^{t} - 1) + np^{c}t^{1,233}.$$

Telle est la loi générale qui résume les recherches de Dulong et Petit; il ne reste plus qu'à montrer comment varient les constantes m et n d'un corps à un autre.

Valeurs de m et n. — La perte de chaleur Q faite par un corps de surface S, pendant l'unité de temps, peut s'exprimer par $Q_1 S$; elle est égale au produit du poids P par la chaleur spécifique C et par la vitesse de refroidissement V :

$$Q_1 S = PCV, \quad V = \frac{S}{PC} Q_1.$$

Comme cette relation doit avoir lieu pour toutes valeurs de t et de θ, il faut que les coefficients m et n soient aussi proportionnels à $\frac{S}{PC}$. Nous pouvons donc poser pour un corps quelconque

$$m = H\frac{S}{PC}, \quad n = K\frac{S}{PC},$$

et il vient

$$(8) \qquad V = \frac{S}{PC}[Ha^{\theta}(a^{t} - 1) + Kp^{c}t^{1,233}],$$

$$(9) \qquad Q_1 = [Ha^{\theta}(a^{t} - 1) + Kp^{c}t^{1,233}],$$

$$(10) \qquad Q = S\,[Ha^{\theta}(a^{t} - 1) + Kp^{c}t^{1,233}].$$

K est un facteur qui ne dépend point de la nature de la surface, et qui est le même pour tous les corps; mais il change avec le gaz ambiant. Dulong et Petit l'ont nommé *coefficient de refroidissement du gaz*. Cette quantité est dénuée de signification théorique précise. Quant à H, il varie à la fois avec la nature de la surface qui se refroidit et avec celle des parois de l'enceinte. Sa signification sera établie plus tard (radiation).

LOI DE NEWTON COMME APPROXIMATION. — Si l'on développe $a^t - 1$ en série, on obtient $t \log a + \ldots$. En ne conservant que le premier terme et remarquant que dans l'équation (10) l'exposant 1,233 ne diffère pas beaucoup de l'unité, on obtient

$$a = S(Ha^\theta \log a + Kp^c)\,t.$$

Cela montre que la perte de chaleur pendant l'unité de temps est sensiblement proportionnelle à l'excès t; c'est-à-dire que la loi de Newton, pour de faibles excès de température, est une conséquence de la loi plus généralement formulée par Dulong et Petit.

EXPÉRIENCES DE MM. DE LA PROVOSTAYE ET DESAINS (¹). — On a cru pendant quelque temps que les formules de Dulong et Petit exprimaient des lois naturelles; mais on a dû reconnaître depuis qu'elles n'étaient que des relations empiriques, applicables surtout dans les conditions particulières où s'étaient placés les expérimentateurs : c'est ce dont on peut se convaincre, grâce à une étude de révision exécutée par MM. de la Provostaye et Desains. Nous signalerons seulement les principaux résultats de ces nouvelles recherches.

1° La quantité m est à peu près constante quand on opère avec un thermomètre à boule nue; mais, s'il est couvert d'une feuille d'argent, m augmente quand la température décroît; ainsi l'on a trouvé :

A 150 degrés	$m = 0{,}00870$
A 63 degrés.............	$m = 0{,}01090$

(¹) DE LA PROVOSTAYE et DESAINS, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XVI, p. 337.

2° La constante n n'est point absolument indépendante du pouvoir émissif; elle est plus grande pour une surface métallique que pour une enveloppe vitreuse.

3° Enfin, et c'est de beaucoup le résultat le plus important de ces nouvelles recherches, le pouvoir refroidissant P de l'air n'est plus proportionnel à p^c quand la pression devient très-petite, c'est-à-dire quand, les courants d'air ne pouvant plus se produire aussi facilement, la conductibilité du gaz commence à jouer le principal rôle. On remarque que, quand la pression diminue progressivement depuis 760mm, P décroît d'abord, *puis devient constant entre certaines valeurs*, p_1 *et* p_2 *de* p, après quoi il augmente. Ces valeurs p_1 et p_2 sont d'autant plus grandes et d'autant plus distantes que la dimension de l'enceinte est plus petite :

	p_1 mm		p_2 mm
Ballon de 24c de diamètre, entre	4	et	2,8
Ballon de 15c de diamètre, entre	20	et	4
Cylindre de 15c de haut et 6 de diamètre, entre	70	et	15

MM. de la Provostaye et Desains ont constaté ces faits sans en fournir la véritable explication. On considère aujourd'hui comme évident que la constance de P entre certaines limites indique précisément que, dans cet intervalle, on a affaire à un phénomène simple, et comme, en diminuant la dimension de l'enceinte, on rend les courants plus difficiles, sinon impossibles, au sein d'un gaz raréfié, on admet que le refroidissement dû au gaz est produit par l'effet de sa seule conductibilité et fournit le moyen d'en obtenir la mesure exacte. Quant à la variation de P au-dessous de la limite inférieure p_2, nous nous expliquerons un peu plus loin à ce sujet.

CONDUCTIBILITÉ DES GAZ.

ANCIENNES EXPÉRIENCES SUR LA CONDUCTIBILITÉ DES GAZ. — Nous ne dirons rien des plus anciennes expériences tentées pour reconnaître si les gaz peuvent conduire la chaleur. Péclet avait trouvé que la conductibilité des matières filamenteuses, telles que le coton, le duvet, la laine, est la même; il en avait

lle représente la conductibilité non de ces subces. mais du gaz stagnant interposé, et, comme elle est que les gaz sont en général mauvais conducteurs. M. Magnus (1) crut mettre en évidence la conductibilité de l'hydrogène. Ces expériences étant demeurées classiques, nous allons donner quelques détails à ce sujet.



Fig. 86.

Un cylindre de verre AB (*fig.* 86), terminé à son sommet par une calotte hémisphérique, contenait un thermomètre *gf* garanti par un toit de liége *oo*; par sa tubulure A passaient deux tubes, l'un pour faire le vide, l'autre pour introduire le gaz. Cet appareil était placé sous un flacon mastiqué à son sommet, dans lequel était de l'eau chaude qu'on maintenait en ébullition par un courant de vapeur qu'amenait le tube *p*P. Tout l'appareil était plongé dans un vase de verre plein d'air, entouré lui-même d'un vase rempli d'eau à 15°.

Quand on fit le vide dans le tube AB jusqu'à 2^{mm}, l'élévation finale du thermomètre fut de 11°. Quand ensuite on remplit l'appareil de différents gaz sous la pression de l'atmosphère, les accroissements de température observés furent moindres que dans le vide avec tous les gaz, sauf l'hydrogène pour lequel on constata un accroissement marqué. M. Magnus crut pouvoir en conclure que la conductibilité de l'hydrogène pour la chaleur est assez considérable.

Il est évident qu'on ne peut expliquer la diminution produite

(1) MAGNUS, *Annales de Poggendorff*, t. CXII, p. 351 et 497.

par la présence des gaz autres que l'hydrogène qu'en faisant intervenir leur plus ou moins grande transparence pour la chaleur : l'expérience de M. Magnus est donc de nature assez complexe, et M. Buff (1) a récemment montré que, si l'on élimine diverses causes perturbatrices, spécialement si l'on maintient les parois latérales du vase AB à une température invariable, en les plongeant dans l'eau froide, on n'observe plus aucun effet appréciable dû à la conductibilité. Les expériences de M. Magnus établissent donc non la grande conductibilité, mais la grande diathermancie de l'hydrogène.

MESURE DE LA CONDUCTIBILITÉ DES GAZ. — Nous avons indiqué ci-dessus quels sont les vrais principes qui doivent diriger les physiciens dans l'étude de la conductibilité des gaz. Pour mesurer celle-ci, il faut exécuter des expériences de refroidissement, dans des conditions où l'effet des courants d'air soit négligeable.

C'est ainsi que MM. Narr (1), Stefan (2), Kundt et Warburg (3) et enfin Winkelmann (4) ont opéré. Par exemple, MM. Kundt et Warburg ont observé le refroidissement d'un thermomètre dans une enceinte à zéro. Pour obtenir l'effet du rayonnement, ils ont fait le vide dans cette enceinte, le plus complétement possible, à l'aide d'une pompe à mercure, tandis que l'appareil était maintenu à une température de 200° au moins. Dans ces conditions, la vitesse de refroidissement pour de faibles excès est indépendante de la forme et des dimensions de l'enceinte, ce qui exclut tout effet de conductibilité dû aux dernières traces de gaz qui peuvent exister dans l'appareil; cette vitesse est d'ailleurs très-petite par rapport à celle qu'on

---

(1) Buff, *Annales de Poggendorff*, t. CLVIII, p. 177, et *Journal de Physique*, t. V, p. 357.

(1) Narr, *Annales de Poggendorff*, t. CXLIII, p. 123, et *Journal de Physique*, t. I, p. 203.

(2) Stefan, *Sitzungsberichte der Wienerakademie*, 1872, t. LXV, p. 42, et *Journal de Physique*, t. II, p. 148.

(3) Kundt et Warburg, *Annales de Poggendorff*, t. CLVI, p. 177, et *Journal de Physique*, t. V, p. 121.

(4) Winkelmann, *Annales de Poggendorff*, t. CLVI, p. 514, et CLIX, p. 177.

observe, pour un même excès de la température, dans un gaz plus ou moins raréfié.

S'il n'y a pas de courants d'air, la théorie mécanique des gaz fait prévoir, comme nous le montrerons tout à l'heure, l'existence d'une conductibilité calorifique, s'exerçant par le gaz, avec une valeur indépendante de la pression. On pourra donc reconnaître expérimentalement qu'on a éliminé l'effet des courants d'air, quand on obtiendra un coefficient de conductibilité invariable. Les expériences de MM. de la Provostaye et Desains établissent que l'on peut arriver à ce résultat par une diminution suffisante de la pression. La vitesse de refroidissement que MM. Kundt et Warburg ont observée dans l'air ou l'acide carbonique a conservé, pour chacun de ces gaz, une valeur invariable pour des pressions comprises entre 150^{mm} et 1^{mm}, et pour l'hydrogène entre 150^{mm} et 9^{mm}.

La comparaison des coefficients de conductibilité des divers gaz s'effectuera ainsi d'une manière très-simple. MM. Kundt et Warburg ont trouvé qu'en représentant par 1 le coefficient de conductibilité de l'air, celui de l'hydrogène est égal à 7,1 (¹) et celui de l'acide carbonique à 0,59.

Il est plus difficile d'obtenir les coefficients de conductibilité des gaz en valeur absolue. On peut cependant tirer leur valeur de ces expériences, en se fondant sur ce que la vitesse du refroidissement due au gaz est proportionnelle à l'excès de température quand celui-ci est peu considérable, ainsi que cela a lieu dans ces expériences. Prenons pour thermomètre un thermomètre à air, ainsi que l'a fait M. Stefan. Le réservoir cylindrique de ce thermomètre est environné d'une enceinte cylindrique et concentrique, de telle sorte que l'on a affaire à un *mur* de gaz d'épaisseur e, égale à la distance normale de la surface des deux cylindres. Soient t la température du thermomètre, S sa surface, k le coefficient de conductibilité de la couche gazeuse; la quantité de chaleur qui passe, dans le temps $d\theta$, à travers le mur de gaz est $Sk\frac{t}{e}d\theta$, et si, dans ce temps $d\theta$, le thermomètre subit un abaissement de tempéra-

(¹) M. Narr avait trouvé 5,51 ; M. Stefan 7.

ture $-dt$, cette quantité de chaleur est aussi égale à $-\mathrm{PC}dt$, P étant le poids, C la chaleur spécifique du thermomètre. On a donc, pour déterminer le coefficient de conductibilité k, la relation

$$k = \frac{\mathrm{PC}e}{t\mathrm{S}} \frac{-dt}{d\theta} = \frac{\mathrm{PC}e}{t\mathrm{S}} \mathrm{V}.$$

Il est évident que cette détermination comporte des causes nombreuses d'incertitude. M. Stefan a donné, pour la valeur de k relative à l'air, le nombre 0,000056; mais il a négligé dans ses expériences l'effet du rayonnement, ce qui doit avoir un peu augmenté le nombre relatif à la conductibilité. MM. Kundt et Warburg ont donné $k = 0,000048$, et M. Winkelmann $k = 0,000052$.

M. Winkelmann a aussi étudié l'effet de la température sur la conductibilité de l'air, et trouvé qu'elle est bien représentée par la formule

$$k_t = k_0(1 + 0,00277\,t).$$

THÉORIE DE LA CONDUCTIBILITÉ DES GAZ. — Le mécanisme de la conductibilité calorifique des gaz a été exposé pour la première fois par M. Clausius (¹). Considérons un mur gazeux dont les deux faces sont maintenues à des températures différentes, et supposons l'état permanent établi. A travers un plan P quelconque, parallèle aux deux faces du mur, passent des molécules venant de la région froide dans la région chaude, et inversement. Considérons, par exemple, ces dernières : parties avec une vitesse de translation et une vitesse d'agitation correspondant à une température supérieure à celle de leur point d'arrivée, elles ont perdu en route une partie de leur force vive, qui s'est transformée en chaleur. Quant à celles qui voyagent en sens inverse, elles acquièrent une force vive supérieure à leur force vive initiale, c'est-à-dire absorbent de la chaleur; les deux effets s'ajoutent et concourent à transporter de la chaleur du côté chaud au côté froid du plan.

Le calcul complet relatif à la conductibilité des gaz est long

(¹) Clausius, *Annales de Poggendorff*, t. CXV, p. 1, et *Mémoires*, traduction Folie, t. II.

et difficile; mais on peut obtenir une expression approchée du coefficient de conductibilité à l'aide de raisonnements assez simples, indiqués par M. Von Lang (¹), et que nous reproduirons d'après M. Violle (²).

Nous conserverons le mode de raisonnement et la notation que nous avons employés quand nous avons exposé la théorie du frottement intérieur des gaz. Soit une tranche de gaz d'épaisseur dx, située à une distance x du plan P; ainsi que nous l'avons vu, elle enverra par seconde, à travers l'unité de surface du plan, un nombre de molécules $n dx \frac{u}{l}$ possédant une force vive moyenne $d\mathrm{F}$:

$$d\mathrm{F} = \frac{1}{3} n dx \frac{u}{l} \frac{mu^2}{2}.$$

Les quantités n, u et l se rapportent à la tranche du gaz considéré. Ces quantités sont fonctions de la température et changent d'une tranche à la suivante, ce qui rend l'analyse complète extrêmement difficile. Bornons-nous à constater l'effet de la variation de u, en supposant n et l constants.

Soient u_x, T_x les valeurs de u et de T qui se rapportent à la tranche infiniment mince considérée, les lettres sans indice étant désormais les valeurs correspondant au plan P. On a

$$\frac{u_x^2}{u^2} = \frac{\mathrm{T}_x}{\mathrm{T}}.$$

De plus, T_x est une fonction de x que l'on peut développer en série en s'arrêtant au terme qui contient la première puissance de x, puisque $x < l$ est toujours une quantité extrêmement petite :

$$\mathrm{T}_x = \mathrm{T} + x \frac{d\mathrm{T}}{dx},$$

$$\left(\frac{\mathrm{T}_x}{\mathrm{T}}\right)^{\frac{3}{2}} = 1 + \frac{3}{2} \frac{x}{\mathrm{T}} \frac{d\mathrm{T}}{dx}.$$

(¹) Von Lang, *Einleitung in die theoretische Physik*, p. 529.
(²) *Journal de Physique*, t. VI, p. 176.

L'expression de la force vive dF est donc

$$dF = \frac{nmu^3}{6l}\left(1 + \frac{3}{2}\frac{x}{T}\frac{dT}{dx}\right)dx.$$

Les molécules que nous considérons, après avoir traversé le plan P, vont au delà jusqu'à la distance $l - x$, où elles doivent posséder une force vive dF' :

$$dF' = \frac{nmu^3}{6l}\left(1 - \frac{3}{2}\frac{l-x}{T}\frac{dT}{dx}\right)dx.$$

Il y a donc eu transformation en chaleur d'une certaine quantité de force vive moléculaire. La différence $dF - dF'$ a pour valeur

$$dF - dF' = \frac{nmu^3}{4T}\frac{dT}{dx}dx.$$

Cette quantité doit être intégrée de zéro à l, pour avoir la force vive perdue totale correspondant à l'ensemble des molécules qui traversent le plan dans l'unité de temps :

$$F = \frac{nmu^3}{4T}l\frac{dT}{dx}.$$

Telle est la force vive perdue. Pour obtenir la quantité de chaleur sensible développée correspondante, on raisonnera de la manière suivante.

La chaleur contenue dans le poids nmg de gaz à T° est

$$nmgcT = \frac{2gcT}{u^2}\frac{nmu^2}{2}.$$

Il faut donc multiplier la force vive $\frac{nmu^2}{2}$ du mouvement d'agitation par $\frac{2gcT}{u^2}$ pour obtenir la quantité de chaleur cherchée.

Ainsi la quantité de chaleur transportée dans l'unité de temps à travers l'unité de surface du plan P est

$$Q = \frac{c}{2}gmnul\frac{dT}{dx},$$

et le coefficient de conductibilité, c'est-à-dire le coefficient de $\frac{dT}{dx}$, sera

$$k = \frac{c}{2} gmnul \text{ (1)}.$$

Or nl est constant (p. 159*) et u proportionnel à la racine carrée de la température. Le coefficient de conductibilité est donc lui-même indépendant de la pression et proportionnel à la racine carrée de la température absolue, comme le coefficient de frottement η

$$\eta = \frac{1}{3} gmnul.$$

On a entre k et η la relation très-simple

$$k = \frac{3}{2} c\eta.$$

On peut partir des valeurs connues de c et de η pour calculer celles de k. Voici le résultat de ce calcul :

Air	0,000048
Oxygène	0,000049
Azote	0,000047
Oxyde de carbone	0,000048
Acide carbonique	0,000040
Hydrogène	0,000336

à zéro et sous la pression de 760^{mm}.

L'accord avec l'expérience est parfait en ce qui concerne les valeurs absolues du coefficient de conductibilité à zéro et son invariabilité avec la pression; mais, pour la variation de k avec la température, la divergence est la même que nous avons déjà constatée à propos du frottement intérieur des gaz.

Il faut enfin observer que les calculs perdent toute valeur quand la raréfaction du gaz est assez grande pour que le chemin moyen l d'une molécule devienne comparable aux dimensions de l'enceinte. Ainsi s'explique la variation du coefficient de conductibilité avec la presion pour des pressions très-faibles.

(1) L'expression exacte de k est, d'après M. Clausius, $k = \frac{5}{12} cgmnul$.

CHAPITRE III.

CHALEUR SOLAIRE.

Mesure de la chaleur reçue du Soleil. — Pyrhéliomètre de Pouillet. — Méthode statique; expériences de M. Violle. — Résultats. — Température du Soleil. — Entretien de la chaleur solaire.

MESURE DE LA CHALEUR REÇUE DU SOLEIL. — Deux méthodes ont été employées par les physiciens pour mesurer la quantité de chaleur reçue du Soleil par une surface plane normale aux rayons de l'astre, située en un point donné de la surface terrestre. Toutes deux ont cela de commun qu'on expose à la radiation solaire un corps de capacité calorifique connue, dont on mesure la vitesse d'échauffement dans la méthode dite *dynamique* ou du *pyrhéliomètre,* tandis que, dans la méthode *statique* ou *actinométrique,* on mesure l'excès final de température de ce corps sur l'espace ambiant.

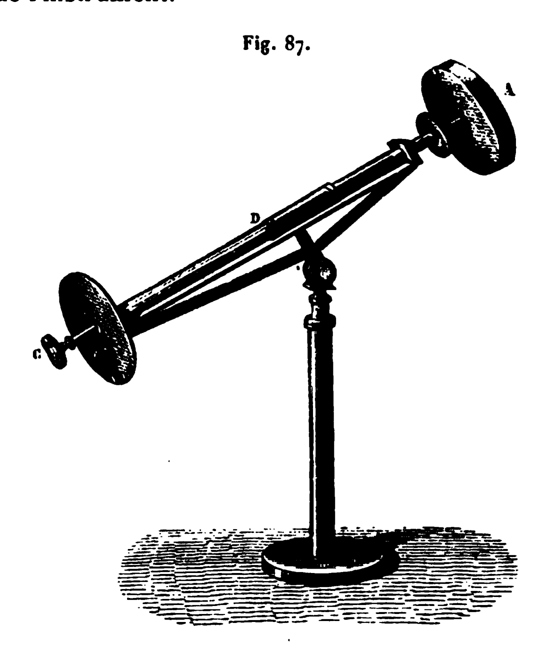
PYRHÉLIOMÈTRE. — La méthode dynamique a été préconisée par Pouillet (¹), qui a obtenu par son moyen les premières mesures approximativement exactes de la chaleur solaire.

Le *pyrhéliomètre direct* de Pouillet (*fig.* 87) se compose d'un vase cylindrique plat AT dont la base antérieure A, destinée à absorber les rayons solaires, est couverte de noir de fumée, et qui est argenté et poli sur les autres parties de sa surface qui doivent rayonner le moins possible. Il est rempli d'eau distillée et il constitue un calorimètre équivalent à un poids total d'eau que nous désignerons par P. Il reçoit le réservoir d'un thermomètre TD dont la tige est maintenue dans un tube de cuivre

(¹) POUILLET, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. VII, et *Annales de Poggendorff,* t. XLV, p. 25 et 481.

fendu prolongé jusqu'au bouton C. Tout cet appareil est soutenu par un support dans lequel on peut le faire tourner autour de l'axe CT, afin de mêler les couches d'eau, ce qui permet de l'orienter de façon qu'il reçoive normalement les rayons solaires sur sa face antérieure A. Cette condition est réalisée lorsque l'ombre de cette face vient exactement couvrir un disque circulaire qui a la même dimension et qui est fixé à la partie opposée de l'instrument.

Fig. 87.



Voici maintenant comment M. Pouillet se servait de cet appareil : 1° il observait sa variation de température pendant cinq minutes en le préservant de l'action solaire par un écran : supposons que le thermomètre baisse d'un nombre de degrés r; 2° il enlevait l'écran et laissait arriver pendant cinq minutes les rayons solaires qui sont absorbés et déterminent un réchauffement G ; 3° enfin il replaçait l'écran, et pendant cinq autres minutes il observait un nouveau refroidissement r'. Évidemment le pyrhéliomètre s'est refroidi pendant les cinq minutes

moyennes d'une quantité égale à $\frac{r+r'}{2}$, et le réchauffement occasionné par le Soleil serait pendant ce temps égal à $G + \frac{r+r'}{2} = t$, si le rayonnement du vase AT était nul. Par conséquent, la chaleur absorbée est Pt; elle serait pendant une minute et sur 1 centimètre carré $\frac{Pt}{5S}$, si l'on désigne par S la surface antérieure du pyrhéliomètre.

Comme on croyait, à l'époque où ces expériences ont été exécutées, que le noir de fumée possède un pouvoir absorbant absolu, cette quantité de chaleur, que nous appellerons c, fut prise comme représentant celle que le Soleil verse en une minute sur 1 centimètre carré. Il en verse évidemment davantage, et, pour corriger cette cause d'erreur, il faudrait tenir compte de la diffusion.

Ce n'est pas la seule critique qu'il convient d'adresser à la méthode de Pouillet. L'agitation mécanique, employée dans le pyrhéliomètre, ne peut être assez efficace pour bien mêler les couches liquides; les plus superficielles adhèrent à la paroi frappée par le Soleil, et continuent à céder de la chaleur aux couches sous-jacentes, après que la radiation solaire a été interceptée; le thermomètre cD continue à monter pendant une minute environ, et inversement il baisse pendant les premiers instants de l'exposition, quand il n'est pas entièrement revenu à la température ambiante. L'appareil ne peut donc fournir que des résultats imparfaits (1).

MÉTHODE STATIQUE. — EXPÉRIENCES DE M. VIOLLE. — De Saussure (2), voulant comparer l'intensité de la radiation solaire au sommet des montagnes et dans les vallées, eut l'idée de protéger un thermomètre, exposé au soleil, contre l'action refroidissante

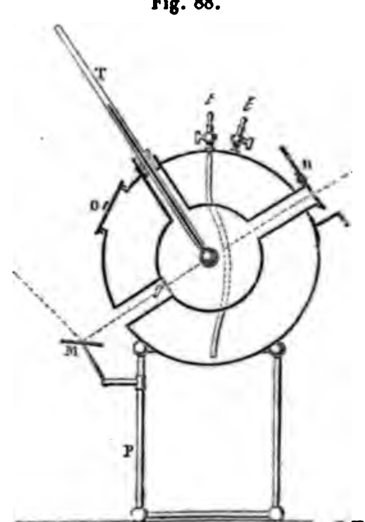
(1) Pouillet a aussi employé, sous le nom de *pyrhéliomètre à lentille*, un appareil qui ne différait du pyrhéliomètre direct que par de plus grandes dimensions du vase calorimétrique A, sur lequel la chaleur solaire était concentrée par une lentille : les résultats fournis par cet appareil ont toujours été rapportés au pyrhéliomètre direct, par voie de comparaison.

(2) DE SAUSSURE, *Voyage dans les Alpes*, Neuchâtel, t. IV, § 932 et 1002; 1803.

de l'air extérieur, en l'enfermant dans une boîte de liége enduite de noir de fumée, et recouverte par une lame de verre blanc. Il reconnut que l'excès stationnaire de l'indication de ce thermomètre placé au soleil, sur sa température à l'ombre, était plus considérable au sommet des montagnes.

L'appareil de de Saussure a été employé, sous le nom d'*actinomètre*, et perfectionné par Herschel [1] qui en a donné la

Fig. 88.



théorie, Pouillet [2], Forbes et Kämtz [3], M. Waterston [4], M. Frankland [5], le P. Secchi [6], M. Crova [7], etc.

Nous ne décrirons que l'appareil qui a servi tout récemment à M. Violle [8] dans ses recherches sur la température du Soleil.

---

(1) HERSCHEL, *Mem. astr. Soc.*, t. X, 1838.
(2) POUILLET, *Éléments de Physique expérimentale et de Météorologie*, 1re édition, t. II, p. 703, 1830.
(3) FORBES, *Transactions philosophiques* pour 1842, 1re Partie, p. 225.
(4) WATERSTON, *Philosophical Magazine*, t. XIX, p. 338; 1860.
(5) FRANKLAND, *ibid.*, 1873.
(6) LE P. SECCHI, *Le Soleil*, t. I.
(7) CROVA, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXI, p. 1205.
(8) VIOLLE, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. X, p. 289.

M. Violle place son thermomètre T (*fig.* 88 et 89) au centre d'une enveloppe métallique en laiton de $0^m,15$ de diamètre, protégée par une deuxième enveloppe sphérique de $0^m,23$. On assure une température constante à l'enveloppe intérieure, soit en remplissant de glace l'intervalle des deux enveloppes, soit en y faisant circuler un courant d'eau froide ou chaude, ou même

Fig. 89.



un courant de vapeur. Les rayons solaires pénètrent par une ouverture d'admission D placée à l'extrémité d'un tube de $17^{mm},5$ de diamètre, dirigé suivant l'un des diamètres de la sphère et débouchant dans l'enveloppe interne; un orifice latéral livre passage à la tige du thermomètre; enfin un dernier orifice, placé sur le prolongement du tube D, permet d'orienter l'instrument sur l'anneau fixe qui le supporte, de sorte que les rayons tombent bien sur la boule du thermomètre.

Voici la marche d'une expérience. On constate que le thermomètre présente, quand le trou d'admission est fermé, une

température bien stationnaire que l'on a soin de noter; on ouvre ensuite cet orifice, et l'on maintient l'appareil orienté jusqu'à ce que le thermomètre ait atteint un maximum stationnaire, ce qui exige environ un quart d'heure. On oblitère ensuite l'orifice d'admission et l'on observe la marche du refroidissement pendant cinq minutes.

L'état stationnaire est atteint, quand le gain de chaleur du thermomètre est égal à la perte qu'il éprouve dans le même temps. Cette dernière quantité est connue par la dernière phase de l'expérience, si l'on a préalablement mesuré la valeur en eau de la portion du thermomètre exposée au rayonnement. Il ne reste plus qu'à connaître la section de la boule du thermomètre pour obtenir, en valeur absolue, la quantité de chaleur reçue, par centimètre carré de surface exposée à la radiation.

Nous verrons bientôt comment la méthode actinométrique se prête à la recherche de la température du Soleil.

RÉSULTATS. — La chaleur solaire n'arrive à nous qu'après avoir été tamisée par l'atmosphère terrestre : l'épaisseur traversée par les rayons change avec la hauteur du Soleil, l'heure du jour, l'altitude du lieu de l'observation, et d'ailleurs le pouvoir absorbant de l'atmosphère est éminemment variable avec sa température, sa pression, la quantité de vapeur qu'elle renferme, enfin d'après sa pureté plus ou moins grande; un voile nuageux imperceptible, des poussières en suspension dans l'air modifient son pouvoir d'extinction dans un rapport très considérable.

Nous verrons plus tard que l'absorption, produite par un milieu homogène d'épaisseur ε, est représentée par une fonction exponentielle de cette épaisseur. La quantité de chaleur reçue à la surface de la Terre, dans l'hypothèse d'une atmosphère homogène, serait donc de la forme

$$Q = A\alpha^{\varepsilon}.$$

Dans cette formule, donnée par Bouguer, A est la constante solaire; elle représente ce que deviendrait Q à la limite supérieure de l'atmosphère, pour $\varepsilon = 0$; α est la constante atmosphérique.

Pouillet a essayé d'appliquer cette formule aux observations faites un même jour, et il a trouvé que, si l'atmosphère demeure d'une pureté parfaite, la formule de Bouguer est sensiblement applicable. Il a obtenu pour A la valeur $1^{cal},7633$ par centimètre carré et par minute, et pour α des valeurs variables, d'un jour à l'autre, de 0,7244 à 0,7888. M. Desains ([1]) a vérifié l'exactitude des nombres de Pouillet sur quelques observations choisies. Mais les cas où la formule s'applique sont très-rares, et le calcul fournit pour A des valeurs variables, d'une journée à une autre en apparence également belles. M. Violle ([2]) a adopté une formule plus complexe

$$Q = A\alpha^{\frac{H + (Z - z) k f}{760}\,\varepsilon}$$

où A, α, k sont des constantes absolues, et où H représente la pression barométrique, Z la hauteur de la couche d'air à partir de laquelle il n'y a plus de vapeur sensible, z la hauteur du lieu de l'observation, f la tension moyenne de la vapeur d'eau entre Z et z, ε l'épaisseur atmosphérique en fonction de l'épaisseur au zénith prise pour unité. Cette formule s'est montrée bien d'accord avec les observations faites à diverses hauteurs, sur le mont Blanc et à diverses stations voisines, ainsi qu'en Algérie. La valeur de A est $2^{cal},540$, nombre bien supérieur à celui de Pouillet ([3]).

La quantité de chaleur qui tombe en un an, par centimètre carré, sur la surface terrestre, aux limites de l'atmosphère, est

$$A \,.\, 60 \,.\, 12 \times 364.$$

En faisant le calcul, Pouillet a trouvé que cette quantité de chaleur serait suffisante pour fondre une couche de glace qui

---

([1]) DESAINS, *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1420.

([2]) VIOLLE, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. X, p. 319.

([3]) M. Crova admet (*Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 1205, et t. LXXXII, p. 81 et 375) A = 2^{cal} environ.

MM. Exner et Röntgen (*Sitz. der K. Acad. Wien*, 26 février 1874) donnent un nombre peu différent.

Ces savants admettent des formules analogues à celle de M. Violle.

enveloppERAIT la Terre et qui aurait $31^m,89$ d'épaisseur. Si l'on admet l'évaluation de A donnée par M. Violle, il faudrait porter ce nombre à $45^m,93$. Décrivons maintenant une sphère, concentrique au Soleil, avec un rayon égal à celui de l'orbite terrestre; on calculera aisément la quantité totale de chaleur reçue par cette sphère, c'est-à-dire la totalité de la chaleur perdue par le Soleil, et l'on pourra déterminer quelle épaisseur de glace, déposée à la surface de l'astre, pourrait être fondue en un an par cette quantité de chaleur; on trouverait ainsi 1547 lieues suivant Pouillet, et plus de 2000 lieues d'après M. Violle.

TEMPÉRATURE DU SOLEIL. — Les expériences relatives à la chaleur solaire permettent de fixer approximativement la température du Soleil. Supposons le Soleil réel remplacé par un globe fictif de même diamètre, possédant en tous ses points une température uniforme et douée d'un pouvoir émissif égal à celui du noir de fumée. Si nous admettons que le rayonnement de ce globe produise, à la surface de la Terre, les mêmes effets que la radiation solaire, la température de ce globe sera complétement déterminée par la connaissance de l'excès stationnaire θ que prendrait un actinomètre, analogue à celui de M. Violle, placé dans une enceinte à zéro, vide d'air et située aux limites de l'atmosphère.

En effet, l'actinomètre rayonne vers l'enceinte, en vertu de son excès θ; et la quantité de chaleur perdue par minute est proportionnelle à $1,077^{\theta}$, d'après la loi de Dulong et Petit. D'autre part, l'actinomètre reçoit du Soleil une quantité de chaleur égale; nous admettrons que l'orifice d'admission sous-tend au centre de l'enceinte un angle égal au diamètre apparent du Soleil; soient ρ le rapport de la section de cette ouverture à la surface entière de l'enceinte, x la température du globe fictif que nous avons défini ci-dessus : placé dans une enceinte qui serait toute à la température x, le thermomètre recevrait $1,077^x$, si toutefois il est légitime d'admettre que la loi de Dulong et Petit s'applique encore à des températures dont on ne s'est point approché dans les expériences de vérification [1]. Le Soleil

[1] Dulong et Petit n'ont pas dépassé 300°. Pouillet a cru pouvoir déduire de ses expériences que la même loi est encore admissible à 1000°.

ne remplace qu'une fraction très-petite ρ de cette enceinte et la chaleur reçue par le thermomètre doit être réduite dans le même rapport ; on a donc

$$(1) \qquad 1,077^{\theta} = \rho \cdot 1,077^{x},$$

d'où l'on tire la valeur de x. M. Violle obtient environ 1500° (¹). Pouillet (²) avait déjà annoncé que la température du Soleil devait être comprise entre 1400 et 1700°.

Il est évident que l'on ne peut se prononcer sur l'exactitude de déterminations de ce genre, tant qu'on n'est pas fixé sur la véritable loi du refroidissement correspondant à de très-hautes températures. Dans tous les cas, la loi de Dulong et Petit se rapproche plus de la vérité que la loi de Newton, déjà inexacte pour de très-faibles excès. Aussi ne peut-on accepter les valeurs prodigieusement grandes que le P. Secchi, par exemple (³), avait assignées d'abord à la température x, en se fondant sur des expériences analogues à celles de M. Violle, mais calculées par la formule de Newton.

Il importait toutefois de varier les conditions des expériences, et c'est ce qu'a fait M. Violle en élevant la température t de l'enceinte de l'actinomètre au-dessus de la température ordinaire. Alors l'équation (1) doit être remplacée par l'équation (2)

$$1,077^{t+\theta} = 1,077^{t} + \rho \cdot 1,077^{x};$$

(¹) Pratiquement, on ne peut employer directement l'équation (1) au calcul de x. En effet, pour que le Soleil frappe également la boule du thermomètre sur toute sa surface, on est obligé de donner à l'ouverture d'admission un diamètre apparent supérieur à celui du Soleil, et par suite le thermomètre reçoit de la chaleur d'une portion du ciel voisine du Soleil : c'est de la chaleur diffusée par notre atmosphère. On tient compte de cet effet perturbateur en ajoutant au second membre de l'équation (1) un terme $\rho' . 1,077^{y}$, ρ' désignant le rapport de l'excès de surface du trou d'admission à la surface de la sphère, y une température inconnue, dont on déterminera la valeur en répétant l'expérience avec diverses grandeurs de l'orifice d'admission.

Il faut, de plus, prendre pour l'excès θ, non la valeur observée, mais cette valeur réduite au vide. On peut obtenir celle-ci par des expériences de comparaison faites avec deux thermomètres de diamètre différent, et en admettant, pour le pouvoir refroidissant de l'air, la formule empirique de Dulong et Petit.

(²) POUILLET, *loc. cit.*

(³) Le P. SECCHI, *le Soleil.*

à mesure que t se rapproche de x, l'excès θ doit diminuer, puisqu'il serait nul pour $t = x$. Or M. Waterston (¹) avait annoncé, à la suite d'expériences faites dans les Indes, qu'en élevant jusqu'à 250° la température de l'enceinte, les thermomètres exposés au soleil conservaient un excès très-sensiblement égal à celui qu'ils prennent dans une enceinte à zéro. Il serait résulté de là qu'il fallait attribuer au Soleil une température de plusieurs millions de degrés. Mais les expériences de M. Violle n'ont pas confirmé celles de M. Waterston. Les excès se sont montrés décroissants quand la température de l'enceinte augmentait, et les valeurs de x obtenues ont été remarquablement concordantes avec celles que donnait au même instant un actinomètre à enceinte froide, ainsi qu'on en jugera par le tableau suivant. Les valeurs de x ne sont pas corrigées de l'effet de l'absorption produite par l'atmosphère.

DATE 1874.	TEMPÉRATURE du thermomètre.	TEMPÉRATURE de l'enceinte.	EXCÈS.	x	
				ACTINOMÈTRE à enceinte chaude.	ACTINOMÈTRE à enceinte froide.
h	o	o	o	o	o
12 août, 1,00	110,10	99,35	10,75	1407	1403
31 août, 1,45	116,95	107,40	9,55	1399	1398
5 sept., 1,10	125,40	116,15	9,25	1404	1410
26 août, 1,00	144,72	136,50	8,22	1408	1403

Nous n'avons parlé jusqu'ici que de la température d'un globe fictif possédant un pouvoir émissif égal à celui du noir de fumée. Si le pouvoir émissif de ce globe était différent, on devrait multiplier le terme relatif à la radiation solaire, dans les équations (1) et (2), par la valeur de ce pouvoir. Or on ne possède que des données très-vagues sur le pouvoir émissif des diverses substances à très-haute température ; on sait seulement qu'il est bien inférieur à 1. Un globe formé des matières

(¹) WATERSTON, *Philosophical Magazine*, 4ᵉ série, t. XIX, p. 338, et t. XXIII, 497.

qui composent l'atmosphère solaire aurait donc, à radiation égale, une température T, supérieure à x, et sur la valeur exacte de laquelle il est bien difficile de se prononcer.

On peut espérer d'arriver à une solution plus complète du problème, en étudiant, à l'aide de l'actinomètre, des sources terrestres très-chaudes, dont on connaît approximativement la température. M. Violle a expérimenté sur une coulée d'acier fondu des forges d'Allevard, et trouvé pour x la valeur de 1000°, au lieu de 1500 qui est la valeur probable de la température T : il en résulterait que le pouvoir émissif de l'acier fondu est égal à 0,037, si toutefois la loi de Dulong et Petit est rigoureusement applicable à 1500°. Si l'on admettait que le pouvoir émissif moyen de la surface solaire possède la même valeur, la température moyenne *réelle* du Soleil serait d'environ 2000°. M. Violle pense qu'il faut attribuer à ce pouvoir émissif une valeur encore plus faible, et que l'on ne s'écarte pas beaucoup de la vérité en supposant qu'il règne à la surface du Soleil une température moyenne d'environ 2500°. Cette conclusion est en accord avec les inductions que l'on peut tirer de certaines observations relatives à l'analyse spectrale de l'atmosphère solaire.

ENTRETIEN DE LA CHALEUR SOLAIRE. — Comment expliquer maintenant l'origine de la prodigieuse quantité de chaleur rayonnée par le Soleil? Comment concilier une perte si énorme avec une température relativement si peu élevée? La solution de cette double question préoccupe depuis longtemps les physiciens. Nous allons exposer brièvement les principales hypothèses qui ont été proposées à ce sujet.

On s'est contenté pendant longtemps de dire que le Soleil est un corps chaud, ayant de longue date une provision de chaleur qu'il dépense lentement, et qui est si grande, qu'elle ne paraît pas avoir diminué depuis les époques historiques. Cette hypothèse ne résiste pas à une discussion sérieuse. En supposant que le Soleil ait la plus grande capacité calorifique possible, celle de l'eau, et une conductibilité parfaite, il se serait refroidi de 8300° depuis cinq mille ans : les hommes auraient dû s'en apercevoir. On ne fait pas une théorie plus satisfaisante en disant que

il est un foyer de matières en combustion. S'il était tout composé de houille, brûlant avec assez de rapidité pour mer même somme de chaleur, il se serait éteint après . On s'est demandé si la surface du Soleil ne frotte- pas ntre un frein extérieur. Outre que cette hypothèse ph ement impossible, elle serait encore insuffisante. effet, le Soleil fait un tour en vingt-cinq jours; il a trois ent mille fois la masse de la Terre; sa force vive totale de ro- t connue; en la transformant en chaleur, on ne fourait au rayonnement solaire que pour cent vingt-cinq années. Puisque ni un ement antérieur, ni une action mique ne suffis expliquer cette formidable dépense force, on est ame que le Soleil se renouvelle étuellement. e de J.-R. Mayer (1).

uffon (2) croyait que les co es sont des réservoirs de chaleur qu'elles vident sur le Soleil. Cette idée n'a besoin que d'être expliquée pour être admise, car la matière cosmique des comètes, lorsqu'elle tombe sur le Soleil, perd la vitesse qu'elle possédait et qui se transforme en chaleur. Outre les comètes, il y a des étoiles filantes; elles sont assez rares sur la Terre, excepté à deux époques, le 12 août et le 13 novembre, où elles deviennent tellement abondantes, qu'on a quelquefois comparé leur chute à celle des flocons de neige; mais elles doivent être plus nombreuses au voisinage du Soleil. Or nous avons vu que c'est à la destruction subite de leurs vitesses que les bolides doivent leur échauffement et leur illumination. N'est-il pas possible qu'une chute perpétuelle de bolides entretienne sur le Soleil une perpétuelle incandescence? Cet astre est enveloppé d'un amas considérable de lumière que les astronomes ont nommé *lumière zodiacale,* qui ne peut s'expliquer qu'en la supposant émise par une multitude de corps. Enfin l'étude de la comète d'Encke a appris qu'elle éprouve dans l'espace une résistance qui diminue progressivement le grand axe de son orbite, ainsi que le temps de sa révolution. Elle voyage donc au

(1) J.-R. Mayer, *Considérations sur la production de la chaleur du Soleil* (*Comptes rendus*), t. XXXIII, p. 220, 544.

(2) Buffon, *Théorie de la Terre.*

milieu d'une matière résistante ; elle finira par tomber sur le Soleil ; tous les astéroïdes qui roulent autour de lui en feront autant; la Terre éprouvera le même sort dans une période incalculable de siècles. Tout cela permet de supposer que le Soleil se nourrit de corpuscules qui tombent à sa surface.

Ils peuvent tomber normalement. Dans ce cas, venant de l'infini, ils arrivent avec une vitesse de 444^{km}, et, leur force vive se détruisant ils produisent autant de chaleur que la combustion de neuf mille fois leur poids de houille. Mais tous ne tombent point normalement ; il y en a qui arrivent tangentiellement à la surface solaire, et pour eux le nombre précédent est réduit à quatre mille.

Si donc le nombre de ces corpuscules était assez considérable, ils maintiendraient l'incandescence du Soleil, mais à la condition d'augmenter sa masse et de produire dans le système du monde une perturbation progressive. Le calcul a montré que, pour entretenir cette source de chaleur, il faudrait que le Soleil reçût annuellement une couche égale à 20^{m} d'astéroïdes; c'est peu de chose, et il faudrait quarante siècles pour que cette accumulation produisît une augmentation égale à $\frac{1}{10}$ de seconde dans le diamètre apparent de l'astre. Mais cet amas aurait un autre effet : il diminuerait d'une heure, en cinquante-trois ans, la vitesse de rotation du Soleil autour de son axe, effet qui serait aisément observé ; mais c'est là justement le point faible du système, car depuis l'origine du monde la rotation solaire devrait être anéantie.

M. W. Thomson (¹) a calculé l'effet que produirait sur le Soleil la chute des diverses planètes ; il est arrivé au résultat suivant, qui exprime dans la première et la deuxième colonne le temps pendant lequel s'entretiendrait le rayonnement solaire, si la vitesse de translation ou de rotation des planètes était transformée en chaleur :

	Translation.	Rotation.
	ans	ans j
Soleil	0	116. 00
Mercure	7	0. 15
Vénus	84	0. 29

(¹) *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 682.

	Translation.	Rotation.
	ans	ans
Terre	95	0. 81
Mars	13	0. 7
Jupiter	32240	14.144
Saturne	9650	2.127
Neptune	1890	0. 71

M. Helmholtz (¹) a récemment proposé une autre hypothèse dont l'origine se trouve aussi dans un travail de W. Thomson (²). Il admet qu'à l'origine des temps le Soleil a été formé par la condensation d'une matière cosmique, et que la perte énorme de force vive qui est résultée de l'attraction de cette matière, a accumulé dans le Soleil l'énorme quantité de chaleur qu'il possède. Suivant les calculs de M. Helmholtz, elle aurait dû être 454 fois égale à celle que conserve encore aujourd'hui le Soleil.

M. Faye (³) admet en outre que, dans l'intérieur de la masse solaire, la matière est dissociée, et que les combinaisons chimiques, dont la production est accompagnée du dégagement d'une énorme quantité de chaleur, ne s'accomplissent que peu à peu à la limite extérieure de la photosphère, là où la température est suffisamment basse pour que ces combinaisons puissent subsister. Il résulte de là que, malgré la quantité prodigieuse d'énergie potentielle contenue dans la masse solaire, sa température moyenne réelle peut ne pas être excessivement haute, par exemple ne pas dépasser beaucoup la limite de celles que nous savons produire et mesurer.

(¹) Helmholtz, *Mémoire sur la conservation de la force.*

(²) W. Thomson, *Lecture at meeting of the British association at Manchester*, septembre 1861.

(³) Faye, *Comptes rendus, passim.*

TABLE DES MATIÈRES.

DU DEUXIÈME FASCICULE DU TOME DEUXIÈME.

CALORIMÉTRIE. — THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

CHAPITRE I.

Méthodes calorimétriques.

Pages

CHAPITRE II.

Chaleurs spécifiques des solides et des liquides.

CHAPITRE III.

Chaleurs spécifiques des gaz.

CHAPITRE IV.

Équivalence de la chaleur et du travail.

CHAPITRE V.

Principe de Carnot.

CHAPITRE VI.

Théorie des gaz.

CHAPITRE VII.

Fusion et solidification.

CHAPITRE VIII.

Évaporation. — Ébullition.

CHAPITRE IX.

Chaleurs latentes de vaporisation. — Machines à vapeur.

CHAPITRE X.

Dissolution.

CHAPITRE XI.

Changements d'état chimiques. Principes fondamentaux de la Thermochimie.

CHAPITRE XII.

Applications diverses et complément de la théorie de la chaleur.

PROPAGATION DE LA CHALEUR.

CHAPITRE I.

Lois générales. Conductibilité des solides et des liquides.

CHAPITRE II.

Lois empiriques du refroidissement. — Conductibilité des gaz.

CHAPITRE III.

Chaleur solaire.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU DEUXIÈME FASCICULE.

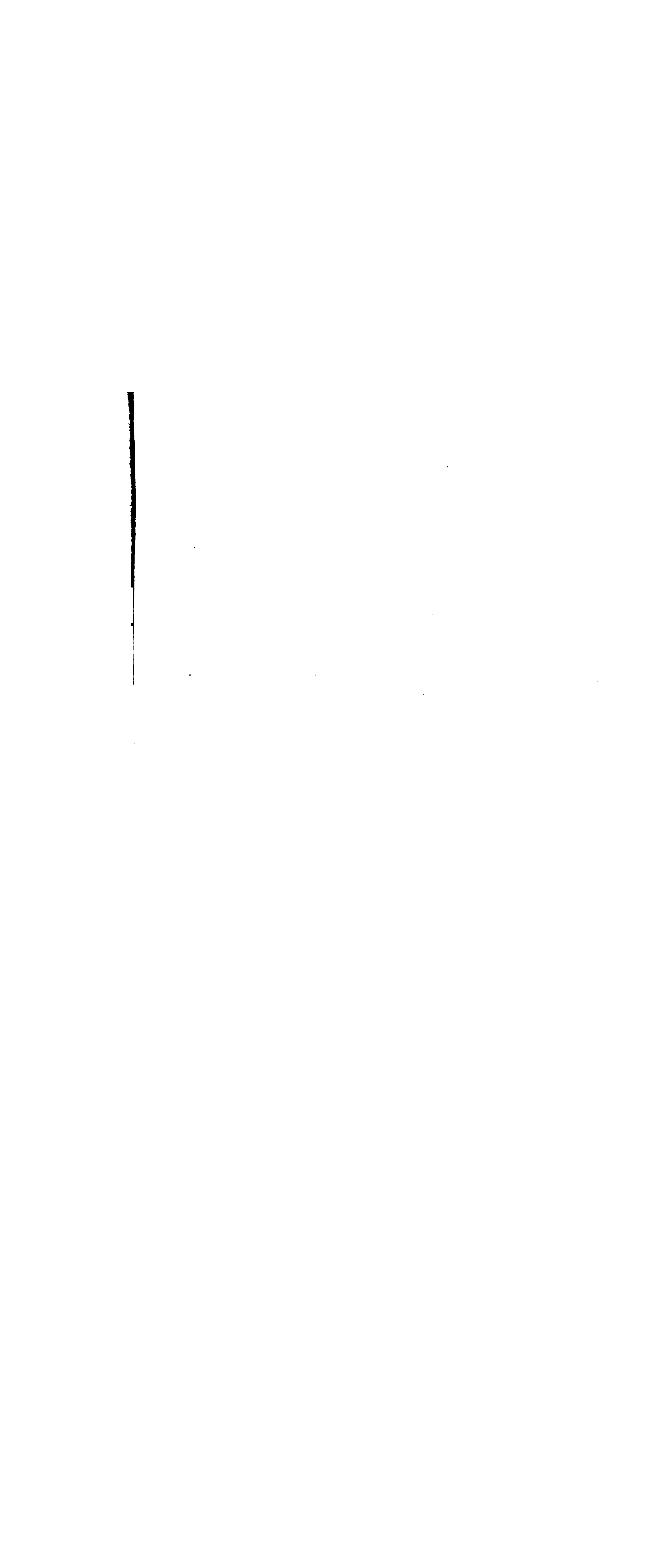
4118. Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55

Fig. 8

Fig. 5.

Fig. 1.

Dulos del. & sc.



F

Fig. 2.

K

R

O

δ

Fig. 3.

K

C

O

C

R

δ

Fig. 4.

R

O

R

